



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 06/10/2016 par :

MIRKO MIKOLASEK

Étude de la dépendance en taille des propriétés physiques des
composés à transition de spin

JURY

JEAN-MARC BROTO	Professeur	Président
ANDREAS HAUSER	Professeur	Rapporteur
YANN GARCIA	Professeur	Rapporteur
EUGENIO CORONADO	Professeur	Examineur
GREGORY CHABOUSSANT	Chargé de Recherche	Examineur
AZZEDINE BOUSSEKSOU	Directeur de Recherche	Directeur de thèse
FÉRIAL TERKI	Maître de conférence	Codirectrice de thèse
WILLIAM NICOLAZZI	Maître de conférence	Invité

École doctorale et spécialité :

SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de Recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination (UPR 8241)

Directeur(s) de Thèse :

Azzedine BOUSSEKSOU et Fériat TERKI

Remerciement

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse sous la direction de Ferial Terki et d'Azzedine Bousseksou.

Ces trois années de thèse m'auront beaucoup apporté tant sur le plan scientifique que du point de vue de mon développement personnel. Je tiens donc à remercier Ferial Terki qui m'a aiguillé durant mon master jusqu'à l'équipe «matériaux moléculaires commutables» dirigée par Azzedine Bousseksou. Grâce à elle, j'ai pu réaliser mon stage de master 2 et continuer sur une thèse au sein de cette même équipe.

Je remercie également Azzedine Bousseksou de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je respecte sa détermination et sa grande capacité d'anticipation, lui permettant de garder un coup d'avance. Tout au long de ma thèse, il m'aura poussé à avancer et à me dépasser.

Je veux remercier trois personnes qui ont participé à mon projet de thèse de manière importante et que j'ai cotoyé tout au long de ces trois années, en commençant par William Nicolazzi. Sa large connaissance de la physique et sa pédagogie, dont j'ai largement profité, m'ont toujours impressionné. A son contact, j'ai pu développer mes compétences en modélisation physique et mes connaissances en physique de la matière condensée. Je remercie ensuite Gábor Molnár, dont j'admire la facilité avec laquelle il manipule les idées complexes pour en tirer des messages clairs et Lionel Salmon pour avoir pris le temps de répondre à mes questions, parfois naïves, sur la chimie associée aux matériaux à transition de spin. En plus de tout ce que j'ai pu apprendre à leur contact, j'ai apprécié leurs qualités humaines et le support moral qu'ils m'ont apporté durant ces trois années.

Je souhaite également remercier Gautier Félix, qui finissait son doctorat à mon arrivée et dont j'ai pris la relève. L'année passée en commun m'a permis d'assimiler d'autant plus vite tous les concepts associés à la transition de spin à l'échelle nanométrique. De plus, j'ai appris beaucoup grâce à son impressionnante maîtrise de l'outil informatique. J'ai également apprécié les discussions que nous avons pu avoir, quelles soient scientifiques ou

non. Pour tout cela, je lui suis très reconnaissant.

Je voudrais remercier Helena Shepherd, qui a pris le temps de m’enseigner l’utilisation des cellules à enclume à diamant et qui a participé aux expériences de diffraction des rayons X sous haute pression qui furent réalisées à SOLEIL durant lesquelles j’ai pu apprécier ses connaissances dans le domaine de la cristallographie.

Je voudrais également remercier les responsables de la ligne de lumière «Nuclear Resonance» (ID18) de l’ESRF, Alexandr Chumakov et Rudolf Rüffer qui ont permis la réalisation de la «diffusion nucléaire inélastique» et dont les résultats sont au centre des deux derniers chapitres de cette thèse.

Je remercie également, le service informatique, dont Jérôme Colombet et Fabrice Candau qui ont, entre autre, mis en place le nouveau cluster de calcul du laboratoire.

Je remercie Lionel Rechignat, Jean-François Meunier et Laure Vendier pour m’avoir permis de caractériser mes échantillons durant cette thèse.

Je remercie Nicolas Combe pour les discussions que nous avons partagé et qui m’ont permis d’approfondir ma compréhension des énergies de surface. Je le remercie également d’avoir pris le temps de m’enseigner l’utilisation du logiciel LAMMPS.

Je veux aussi remercier l’ensemble des membres de l’équipe qui furent présents ou qui sont présents pour leur bonne humeur. Grâce à eux, ces trois années ont été très agréables. Je me rappellerai longtemps des parties de «laser game» et des verres que nous avons partagé.

Je remercie également ma famille pour le support, tant du point de vue sentimental que matériel tout au long de ma thèse et plus généralement de ma vie.

Finalement, si je garde un si bon souvenir de ces trois années de thèse, c’est en partie parce que j’y ai rencontré ma compagne, Dolores. Cela m’a rendu plus confiant en l’avenir, quel-qu’il soit...

Constantes physiques

Constante des gaz parfaits	$R = 8,3144621 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = R/\mathcal{N}_a = 1,380658(12) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,62606957 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Planck réduite	$\hbar = h/(2\pi) = 1,054571628 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Table des matières

<i>Remerciement</i>	iii
Constantes physiques	v
Table des matières	vii
Introduction générale	1
I Introduction	3
I.1 Historique	3
I.2 La conversion de spin à l'échelle de la molécule	4
I.2.1 Théorie du champ cristallin	4
I.2.2 La transition de spin thermo-induite	8
I.2.2.1 Diagramme configurationnel	8
I.2.2.2 Approche thermodynamique	10
I.3 La transition de spin à l'état solide	14
I.3.1 Comportements collectifs ou «coopérativité»	14
I.3.1.1 Introduction à la notion de coopérativité	14
I.3.1.2 Les différentes transitions de spin	16
I.3.2 Approche macroscopique et mésoscopique	17
I.3.2.1 Les modèles thermodynamiques	17
I.3.2.2 Modèles élastiques	21
I.3.3 Approche microscopique	22
I.3.3.1 Les modèles de type Ising	23
a) Modèle à quatre niveau	23
b) Le modèle de type Ising à deux niveaux	23
c) Résolution du modèle d'Ising par la méthode variation-	
nelle dans l'approximation du champ moyen	25
d) Extension du modèle de type Ising	27
I.3.3.2 Les modèles «électron-réseau» ou «spin-phonon»	28
I.4 La transition de spin à l'échelle nanométrique	29
I.4.1 Observations expérimentales	30

I.4.1.1	Les différents composés à transition de spin	30
I.4.1.2	La famille des Fe(II)-triazole	30
I.4.1.3	La famille des clathrates de Hofmann	32
I.4.1.4	Les complexes moléculaires	33
I.4.1.5	Les premières hypothèses	34
I.4.1.6	Le rôle de l'environnement	34
I.4.2	Les mécanismes à l'origine des effets de taille	35
I.4.2.1	Le défaut de coordination	35
I.4.2.2	Les effets de matrice	36
I.4.2.3	Le modèle nanothermodynamique	37
	a) Non extensivité et quantités en excès	37
	b) Énergie de surface	38
	c) Entropie de mélange et terme d'interaction	39
	d) Enthalpie libre de Gibbs	39
	e) Coopérativité à l'échelle nanométrique	41
I.4.3	La réduction de la taille : vue d'ensemble	42
I.4.3.1	Les effets de surface	42
I.4.3.2	La cinétique de transition	45
I.4.3.3	Les effets de confinement	46
I.4.3.4	Les autres effets	47
I.4.3.5	Les complications expérimentales	48
I.4.4	Conclusions	48
II	Étude du rôle des surfaces	51
II.1	Introduction	51
II.2	Évolution de la température de Debye	52
II.2.1	Dépendance en taille de la température de Debye	52
II.2.2	La spectroscopie Mössbauer	52
	II.2.2.1 Effet Mössbauer	52
	II.2.2.2 Expression du facteur Lamb-Mössbauer	56
	II.2.2.3 Observations expérimentales	57
II.2.3	Évaluation de la température de Debye	59
	II.2.3.1 Modèle et extraction de θ_D	59
	a) Modèle	59
	b) Simulation Monte Carlo	60
	c) Mouvement quadratique et température de Debye	61
	II.2.3.2 Estimation de la profondeur de puits ϵ	63
	II.2.3.3 Évolution avec la taille de θ_D	63
II.2.4	Profondeur des surfaces	67

II.3	Étude des relaxations de surface à travers le modèle d'Ising	69
II.3.1	Résolution du modèle d'Ising en champ moyen inhomogène	69
II.3.2	Conséquences sur T_C et $T_{1/2}$	72
II.3.3	Relaxation de surface et profondeur des surfaces	74
II.3.3.1	Modèle d'Ising sans terme de champ	74
II.3.3.2	Application à la transition de spin sans fraction résiduelle	76
II.3.3.3	Application à la transition de spin avec fraction résiduelle	82
II.3.3.4	Les fractions résiduelles BS	86
II.4	Rôle des contraintes	87
II.4.1	Modèle et méthode numérique	87
II.4.1.1	Modèle	87
II.4.1.2	Cartographie des pressions	89
II.4.2	Résultats	90
II.4.2.1	Portée des interactions	90
II.4.2.2	Transition de surface	92
II.5	Conclusions	95
III	Étude expérimentale de la dynamique du réseau	97
III.1	Introduction	97
III.2	Technique expérimentale	98
III.2.1	Principe de l'expérience	98
III.2.2	Traitement des données	100
III.2.3	Grandeurs extraites	102
III.2.3.1	Extraction directe	102
III.2.3.2	Température de Debye	103
III.2.3.3	Vitesse du son de Debye et modules élastiques	104
III.2.4	Présentation des échantillons	105
III.3	Effets de l'état de spin sur la dynamique du réseau	110
III.4	Réduction de la taille	116
III.4.1	Densité d'états vibrationnels	116
III.4.2	Évolution des grandeurs thermodynamiques	118
III.4.3	Évolution de la dynamique du réseau	120
III.5	Conclusions	122
IV	Étude numérique de la dynamique du réseau	125
IV.1	Introduction	125
IV.2	Méthode de la matrice dynamique	125
IV.2.1	Introduction : la chaîne triatomique	125
IV.2.2	Formalisme général	128

IV.2.3	Octaèdre isolé	131
IV.2.4	Réseau octaédrique	132
IV.3	Dynamique moléculaire	136
IV.3.1	Méthode	136
IV.3.1.1	Autocorrelation des vitesses et densité d'états vibrationnels	136
IV.3.1.2	Algorithme de Verlet	139
IV.3.1.3	Thermostat de Nosé-Hoover	140
IV.3.1.4	Exemple : le réseau cubique simple	142
IV.3.2	Réseau octaédrique	143
IV.3.2.1	Le matériau massif	143
IV.3.2.2	Effets de taille finie	148
	a) Conditions aux bords périodiques et libres	148
	b) Conséquence de la réduction de la taille sur la DOS . . .	150
	c) Évolution des grandeurs extraites	154
IV.4	Conclusions	156
Conclusion Générale		159
A	Dépendance en température de la densité d'états vibrationnels	163
B	Contrainte d'angle	165
C	Thermostat de Nosé-Hoover	167
C.1	Thermostat de Nosé	167
C.1.1	Hamiltonien et changement de variable	167
C.1.2	Fonction de distribution canonique	168
C.2	Thermostat de Nosé-Hoover	169
Bibliographie		171
Liste des Publications		189
Résumé de la thèse		192
	Résumé	193
	Abstract	193

Introduction générale

Les composés à transition de spin peuvent commuter d'un état moléculaire à un autre sous l'effet de stimuli externes tels qu'un changement de température, une irradiation lumineuse, l'absorption d'un gaz ou l'application d'une pression ou d'un champ magnétique intense. Ce changement d'état s'accompagne d'une modification importante des propriétés physiques du matériau, dont un changement des propriétés mécano-élastiques (masse volumique, rigidité), magnétiques, électriques, optiques et vibrationnelles. De plus, pour quelques familles de composés à l'état solide, la transition présente un cycle d'hystérésis (effet mémoire). Celui-ci prend son origine d'une part, dans le changement important de volume et de propriétés élastiques de la molécule et d'autre part, dans les fortes interactions entre molécules à l'état solide. Ainsi ces matériaux peuvent être utilisés comme interrupteur optique ou électrique, comme capteur/détecteur de gaz, pour générer une actuation ou pour stocker de l'information.

Cependant, avec la réduction de la taille, il apparaît une évolution des propriétés des nano-objets du fait de phénomènes de surfaces ou de confinements. Expérimentalement, il a été observé que la diminution de la taille pouvait avoir des conséquences importantes à la fois sur la bistabilité des matériaux, menant parfois à la perte de l'effet mémoire, et à la fois sur la stabilité des phases. Par exemple, dans le cadre d'une transition thermo-induite, cela peut mener à une modification de la température de transition de plusieurs dizaines de Kelvins.

Les premières approches physiques cherchant à modéliser le phénomène de la transition de spin à l'échelle nanométrique consistaient à ne prendre en compte qu'un défaut de liaisons en surface, conduisant systématiquement à la perte de l'effet mémoire. Par la suite, ces modèles se sont complexifiés en considérant une particule dans une matrice parfaitement cohérente permettant, d'une part, de prendre en considération l'apparition de transitions incomplètes (en fixant, de manière empirique, l'état électronique des molécules en surface) et d'autre part, d'expliquer la présence d'un effet mémoire à l'échelle nanométrique du fait de la présence d'une matrice rigide. En parallèle, la notion d'énergie de surface dans le cadre d'un modèle thermodynamique a été intégrée et permet d'expliquer l'apparition des transitions incomplètes du fait d'une énergie de surface dans l'un des deux états électroniques bien plus favorable que dans l'autre. Dans le même temps,

l'étude en taille des propriétés élastiques de nanoparticules à travers la détermination de la température de Debye a montré une apparente rigidification. Celle-ci pouvant alors expliquer la présence du cycle d'hystérésis.

Cette thèse a pour objectif de poursuivre l'étude des effets de la réduction de taille dans les matériaux à transition de spin et se décompose en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'introduction du phénomène de la transition de spin. Dans un premier temps, il est décrit à l'échelle moléculaire à travers la théorie du champ de ligands. Dans un second temps, les phénomènes collectifs dans les solides et les modèles permettant de les décrire sont abordés. Finalement, un historique de la synthèse des nanoparticules à transition de spin ainsi que des travaux sur les effets de la réduction de taille sont présentés. Les différentes hypothèses à l'origine des effets de taille sont alors énoncées.

Le second chapitre se focalise sur les effets de surface et en particulier sur le couplage surface-volume. En se basant sur les observations expérimentales, il est montré la manière dont la surface modifie en profondeur les propriétés d'une nanoparticule et ses répercussions sur la transition de spin pouvant mener à un effet mémoire à l'échelle nanométrique. D'autres part, différentes approches théoriques de la transition de spin permettent respectivement de donner une origine vibrationnelle et élastique à l'apparition de transitions incomplètes.

Le troisième chapitre porte sur l'étude expérimentale des propriétés vibrationnelles et élastiques de nanoparticules à transition de spin à travers la diffusion nucléaire inélastique réalisée à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). En particulier, la vitesse du son de Debye est extraite pour différentes tailles de particules montrant une augmentation de celle-ci avec la diminution de la taille des objets.

Le quatrième et dernier chapitre se focalise sur l'étude théorique des propriétés vibrationnelles des matériaux à transition de spin à l'échelle nanométrique à l'aide de deux méthodes numériques : la matrice dynamique et la dynamique moléculaire. Il est alors notamment montré l'influence de la discrétisation des modes sur la densité d'états vibrationnels.

Finalement, une conclusion générale résume les résultats principaux et termine sur des perspectives.

Chapitre I

Introduction

Ce chapitre introduit le phénomène de conversion/transition de spin, d’abord à l’échelle d’une molécule, puis dans le cas d’un matériau massif et finalement pour des nano-objets. La transition de spin étant avant tout un phénomène moléculaire, il sera, dans un premier temps, décrit qualitativement par la théorie du champ de ligands. La compréhension du phénomène de commutation électronique à l’échelle moléculaire et de ses conséquences sur les propriétés physiques de la molécule permettra d’appréhender le comportement de la transition du matériau massif, en particulier les phénomènes collectifs menant à l’apparition d’un effet mémoire. Nous aborderons ensuite un ensemble de modèles permettant la reproduction des comportements observés expérimentalement. Les modèles présentés se divisent en deux groupes : les modèles macroscopiques regroupant les modèles thermodynamiques et les modèles élastiques mésoscopiques et les modèles microscopiques regroupant les modèles issus de la physique statistique. Finalement, il sera présenté un historique de la synthèse des nano-particules à transition de spin et des premières observations expérimentales, suivi par la présentation des différents modèles développés pour reproduire le comportement de la transition de spin à l’échelle nanométrique. Une vue d’ensemble des effets associés à la réduction de taille seront présentés en dernière partie.

I.1 Historique

C’est en 1931 que le phénomène de la transition de spin est observé pour la première fois par Cambi [1, 2] qui met à jour un comportement magnétique anormal dans une série de composés de Fe(III) à base de ligand dithiocarbamate. Vingt-cinq ans plus tard, en 1956, la notion d’équilibre de spin est évoquée [3] et en 1959, cette notion est expliquée dans le cadre des complexes de Ni(II) par un faible écart énergétique entre les niveaux électroniques triplet et singulet [4]. Il est alors fait l’hypothèse d’un peuplement thermo-induit de l’état triplet qui conduirait à une conversion de spin entre un état diamagnétique et un état paramagnétique. En 1961, cette hypothèse est confirmée par Stoufer *et al.* avec

une mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température [5]. En 1964, Baker et Bobonich mettent en évidence la première transition de spin à l'état solide sur le complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ à base de Fe(II) [6]. Cette même année, dans le cadre de la théorie du champ de ligands, la notion de croisement de spin («spin-crossover») est introduite par Ewald *et al.* [7] conformément aux diagrammes de Tanabe-Sugano [8] dans lesquels apparaît le croisement des courbes d'énergie des états électroniques 5T_2 et 1A_1 en fonction de l'énergie du champ de ligands. Un changement de l'état de spin est alors possible lorsque les énergies du champ de ligands et d'appariement des électrons des orbitales d sont comparables. Ce phénomène, communément appelé «transition de spin», a depuis été caractérisé pour une grande variété de complexes métalliques. Il apparaît dans les métaux de transition de configuration électronique allant de d^4 à d^7 tels que les ions Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(II), Mn(III), Cr(II) et bien sûr l'ion Fe(II) reportant le plus grand nombre d'études à ce jour [9].

I.2 La conversion de spin à l'échelle de la molécule

I.2.1 Théorie du champ cristallin

La compréhension du phénomène de transition de spin commence par l'étude des conditions de commutation de la molécule. L'une des étapes primordiales est alors la détermination de son spectre en énergie. Les molécules à transition de spin formant des édifices électroniques complexes, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger devient impossible, que cela soit de manière analytique ou numérique. Il est alors nécessaire de faire appel à des modèles plus simples permettant de décrire, du moins qualitativement, la structure électronique des complexes de métaux de transition. Dans ce contexte, la théorie du champ cristallin offre une description qualitative de la conversion de spin. Dans ce modèle, les ligands sont considérés comme des charges ponctuelles interagissant de manière purement électrostatique sur l'ion métallique central. La distribution des charges des ligands déterminent la symétrie du champ électrostatique extérieur qui va agir sur le métal de transition et induire une levée de dégénérescence [10].

Prenons l'exemple de l'ion Fe(II). Lorsque celui-ci est libre, les niveaux d'énergie électronique des cinq orbitales $3d$ sont dégénérés. Si l'ion Fe(II), chargé positivement, est placé dans un champ de symétrie octaédrique parfaite O_h , formé de six ligands chargés négativement, alors les électrons du centre métallique subissent des forces répulsives de la part des ligands. Le peuplement des orbitales d va alors être gouverné par la minimisation de l'énergie électrostatique. La conséquence est une levée de dégénérescence partielle des niveaux d'énergie en un niveau de basse énergie t_{2g} composé des trois orbitales non-liantes dégénérées d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} et un niveau de haute énergie e_g composé des deux orbitales anti-liantes dégénérées d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (voir figure I.1). L'écart d'énergie entre ces deux ni-

veaux s'exprime en terme de force du champ de ligands ou éclatement du champ cristallin valant $10Dq$. Dq est un paramètre semi-empirique associé à la force du champ cristallin et dépendant de la distribution des charges de l'ion métallique et de la distance métal-ligand comme $1/r^n$ ($n = 5, 6$) [10]. Les énergies des niveaux e_g et t_{2g} peuvent être alors décomposées en deux contributions : un champ sphérique qui n'a pour seul effet que d'élever l'énergie des niveaux électroniques de l'ion libre d'une valeur $\Delta E_{\text{sphérique}}$ et une contribution associée à l'abaissement de la symétrie et donc à la levée partielle de dégénérescence (voir figure I.1). On obtient ainsi pour l'état e_g et t_{2g} , $E_{e_g} = E_{\text{libre}} + \Delta E_{\text{sphérique}} + \frac{6}{10} \times 10Dq$ et $E_{t_{2g}} = E_{\text{libre}} + \Delta E_{\text{sphérique}} - \frac{4}{10} \times 10Dq$.

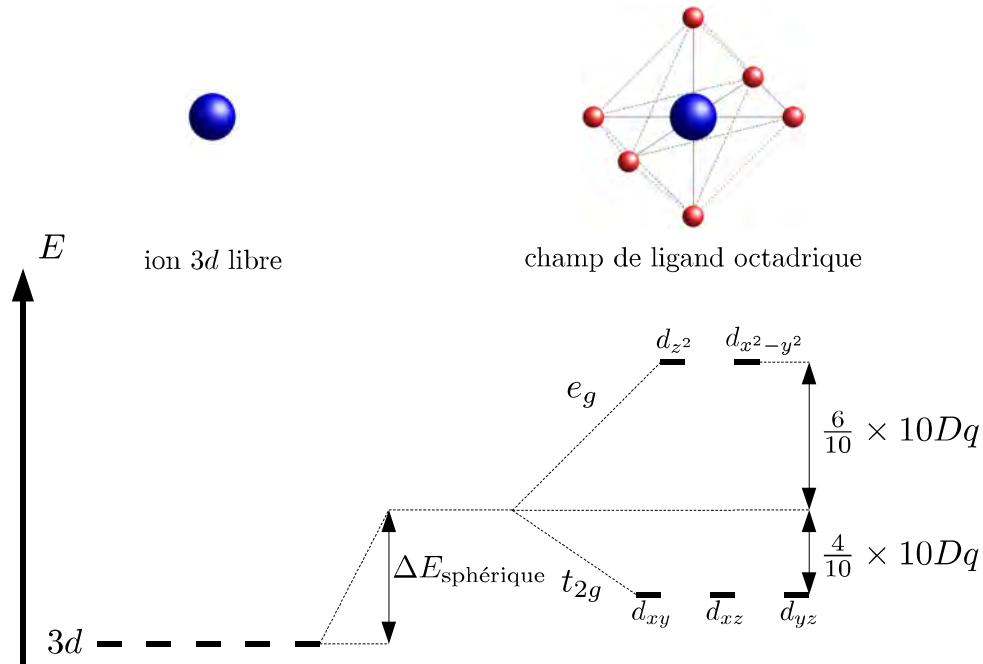


FIGURE I.1 – Représentation schématique de la levée partielle de dégénérescence des orbitales 3d suite à la présence d'un champ cristallin de symétrie parfaitement octaédrique.

Au sein de la molécule, deux effets principaux entrent en concurrence. D'une part, les électrons tendent à occuper les orbitales d selon la règle de Hund du fait du terme d'échange. D'autre part, ils tendent à remplir le niveau t_{2g} , de plus basse énergie. La conséquence de cette compétition résulte en deux états fondamentaux possibles :

- l'état bas spin (BS) ou $^1A_{1g}$ en terme spectroscopique dans lequel les électrons remplissent en priorité les orbitales t_{2g} , violant ainsi la loi de Hund. Dans le cas du Fe(II), il s'agit d'un état diamagnétique de spin nul $S = 0$. La distance métal-ligand est de l'ordre de $r_{\text{BS}} \approx 2.0 \text{ \AA}$.
- et l'état haut spin (HS) ou $^5T_{2g}$ en terme spectroscopique dans lequel les électrons peuplent un maximum d'orbitales, respectant la loi de Hund. Dans le cas du Fe(II), il s'agit d'un état paramagnétique de spin $S = 2$. De plus, du fait de l'occupation des orbitales anti-liantes e_g , la distance métal-ligand est supérieure à l'état BS

d'environ $\Delta r \approx 0.2 \text{ \AA}$ et est donc de l'ordre de $r_{\text{HS}} \approx 2.2 \text{ \AA}$.

Il est impératif de noter que la force du champ de ligands $10Dq$ va fortement dépendre de l'état de spin. En effet, il a été mentionné précédemment que celle-ci évoluait comme $1/r^n$ ($n = 5, 6$). Le rapport de la force du champ de ligands entre les deux états de spin est donné par l'équation :

$$\frac{10Dq^{\text{BS}}}{10Dq^{\text{HS}}} = \left(\frac{r_{\text{HS}}}{r_{\text{BS}}} \right)^n \sim 1.75 \quad (\text{I.1})$$

On voit ici que la différence entre les deux configurations électroniques est loin d'être négligeable. En revanche, il est intéressant de noter que l'énergie d'appariement des électrons ne dépend que peu de l'état de spin et vaut environ $\Pi \approx 15000 \text{ cm}^{-1}$. Par conséquent, l'état fondamental de l'ion sera déterminé par son environnement à travers la force du champ de ligands. Il s'agit alors de comparer la force du champ de ligands dans les deux états de spin avec l'énergie d'appariement des électrons pour déterminer l'état fondamental (voir figure I.2). Il y a deux cas à considérer :

- Si $10Dq^{\text{BS}} - \Pi > \Pi - 10Dq^{\text{HS}}$, alors l'état fondamental sera l'état BS.
- Si $10Dq^{\text{BS}} - \Pi < \Pi - 10Dq^{\text{HS}}$, alors c'est l'état HS qui est fondamental.

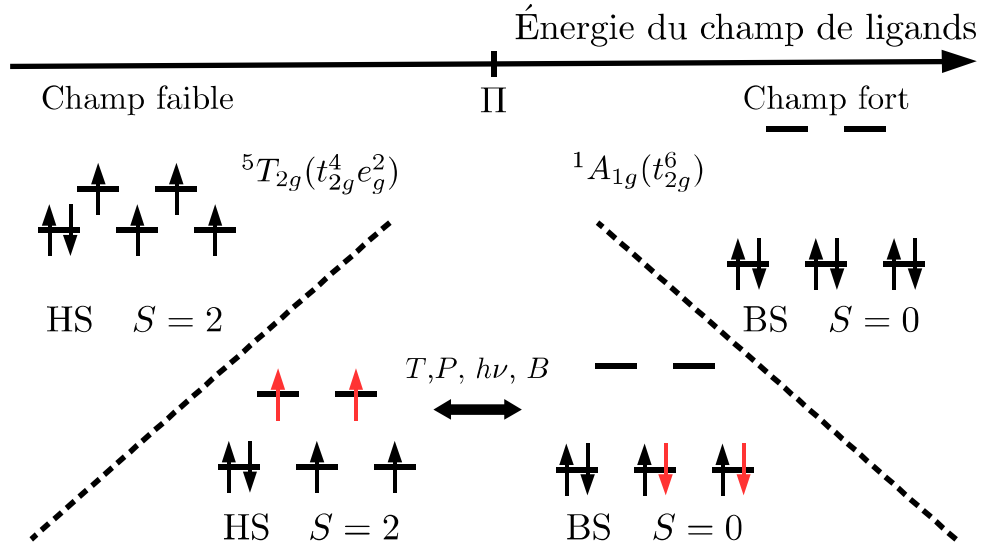


FIGURE I.2 – Représentation schématique des différentes configurations électroniques possibles pour un ion Fe(II) localisé dans un champ de symétrie octaédrique en fonction de l'énergie du champ de ligands. La commutation d'une molécule d'un état de spin à l'autre ne peut avoir lieu que pour des énergies du champ de ligands autour de l'énergie d'appariement des électrons Π .

Ce ne sera que lorsque $\Pi - 10Dq^{\text{HS}} \approx 10Dq^{\text{BS}} - \Pi$ que la molécule sera susceptible de commuter d'un état à l'autre sous l'action d'une perturbation extérieure (variation de température, de pression, application d'un champ magnétique intense ou irradiation lumineuse). Cela correspond à une force du champ de ligands entre 19000 et 22000 cm^{-1} .

dans l'état BS et entre 11000 et 12500 cm^{-1} dans l'état HS. Par ailleurs, puisque le phénomène de transition de spin découle de la compétition entre les effets mentionnés ci-dessus, il devient alors évident qu'il ne pourra pas avoir de commutation de l'état de spin pour des métaux de configurations électroniques supérieures à d^8 ou inférieures à d^4 . En effet, les deux effets ne sont alors plus antagonistes du fait d'une saturation des niveaux t_{2g} dans le premier cas ou d'un nombre d'électron trop faible dans le second cas.

Limites de la théorie du champ cristallin

La théorie du champ de cristallin est relativement pratique comme première approche du phénomène de la transition de spin et explique de manière qualitative la levée de la dégénérescence des niveaux électroniques. Cependant, il s'agit d'un modèle purement électrostatique qui n'est donc pas adapté au cas de ligands non chargés. Pour mieux rendre compte de la nature non chargée des ligands, il est nécessaire d'y ajouter la théorie des orbitales moléculaires qui prend en compte les interactions des liaisons covalentes faibles de type σ et π entre le centre métallique et les ligands. Cette approche est appelée théorie du champ de ligands et donne des résultats similaires à ceux trouvés à l'aide de la théorie du champ cristallin [10].

Le diagramme de Tanabe-Sugano

La diagramme de Tanabe-Sugano (voir figure I.3) représente l'énergie des termes spectroscopiques d'un ion de configuration électronique d^6 dans un champ de symétrie octaédrique en fonction de la force du champ de ligands. On peut y voir que l'état fondamental d'un ion libre est l'état 5D . Pour un champ de ligands faible ($10Dq \ll \Pi$), l'état haut spin $^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$ devient l'état fondamental. A l'opposé, pour un champ de ligands fort ($10Dq \gg \Pi$), l'état bas spin $^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ est stabilisé et devient l'état fondamental. Comme nous l'avons vu précédemment, le phénomène de transition de spin ne peut exister que lorsque l'énergie du champ de ligands dans les deux états de spin encadre l'énergie d'appariement des électrons tel que $10Dq^{\text{HS}} < \Pi < 10Dq^{\text{BS}}$.

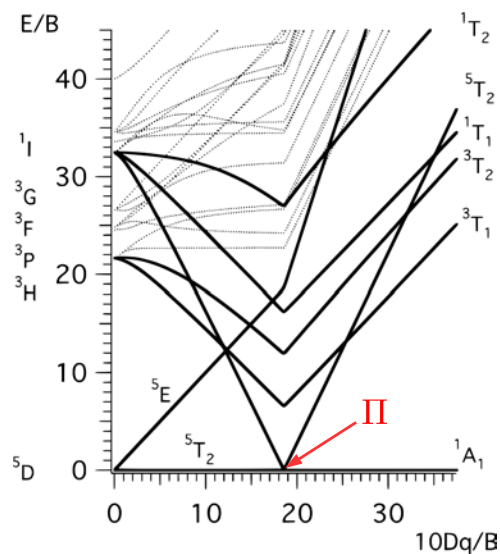


FIGURE I.3 – Diagramme de Tanabe-Sugano donnant l'énergie des états électroniques en fonction de l'énergie du champ de ligands en unité de paramètre de Racah (répulsion électronique B) pour un ion métallique de configuration électronique d^6 localisé dans un champ de ligands de symétrie octaédrique [8].

I.2.2 La transition de spin thermo-induite

I.2.2.1 Diagramme configurationnel

Dans les complexes de Fe(II), la distance métal-ligand dans l'état haut spin est supérieure à celle dans l'état bas spin. Nous avons vu que c'est la conséquence¹ de l'occupation des orbitales anti-liantes e_g par deux des six électrons de la couche d dans l'état HS. Les électrons repoussent les orbitales de la sphère de coordination octaédrique provoquant une augmentation de la distance métal-ligand. En revanche, dans l'état bas spin, l'ensemble des électrons occupent les orbitales non-liantes t_{2g} . En règle générale, dans le cas d'un octaèdre FeN_6 , les longueurs de liaisons sont approximativement de $r_{BS} = 1.95 - 2.00$ Å dans l'état BS et de $r_{HS} = 2.12 - 2.18$ Å dans l'état HS, soit une variation d'environ $\Delta r_{BS \rightarrow HS} \approx 0.2$ Å (10%) et donc une augmentation de 25% du volume de l'octaèdre lors de la transition de l'état BS vers l'état HS. Cette variation suggère une différence importante entre les deux configurations électroniques en terme de modes de vibrations de la molécule. Dans un diagramme configurationnel [10], les deux états moléculaires peuvent être représentés par deux potentiels adiabatiques dont les minima sont décalés à la fois en terme d'énergie et de distance métal-ligand et dont la concavité dépend directement de la fréquence de vibration des modes de respiration de l'octaèdre (voir figure I.4). Il est

1. Entre le changement de configuration électronique et de distance métal-ligand, il est difficile de distinguer lequel est la conséquence de l'autre. Thermiquement, il s'agit probablement plutôt d'un changement de distance métal-ligand provoqué par les vibrations de la molécule qui mènerait au changement de configuration électronique.

intéressant de noter que la fréquence de vibration des modes de stretching $\nu(\text{FeN})$ dans l'état BS est supérieure à celle dans l'état HS tel que $\nu_{\text{FeN}}^{\text{BS}}/\nu_{\text{FeN}}^{\text{HS}} = 1.1-1.9$.

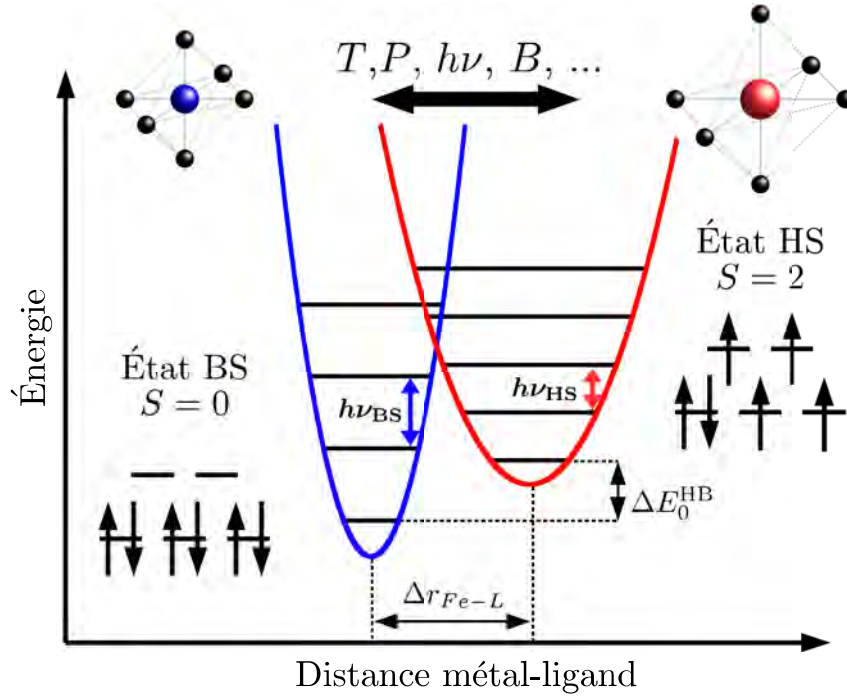


FIGURE I.4 – Représentation schématique du diagramme configurationnel dans le cas d'un complexe de Fe(II). Les deux états de spin sont représentés par deux puits de potentiel harmonique dans l'approximation adiabatique ($T=0$).

La condition pour l'apparition de la transition de spin thermo-induite est que la différence des énergies du point zéro entre les deux états de spin soit du même ordre de grandeur que l'énergie thermique, soit $\Delta E_0^{\text{HB}} = E_0^{\text{HS}} - E_0^{\text{BS}} \approx k_B T$. L'énergie du point zéro est la somme des contributions électroniques et vibrationnelles. Tandis que les minima d'énergie des puits de potentiel dans l'état BS et HS correspondent aux énergies électroniques $E_{\text{él}}^{\text{BS}}$ et $E_{\text{él}}^{\text{HS}}$, l'énergie associée au peuplement des états vibrationnels dans l'approximation adiabatique ($T = 0$) s'écrit :

$$E_{\text{vib}}(T = 0) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} h\nu_{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

la somme sur λ porte sur l'ensemble des modes de vibrations du système. Il est intéressant de noter que le nombre de degrés de liberté de mouvement d'un octaèdre parfait, constitué de 7 atomes est $N = 3 \times 7 = 21$ dont 3 degrés de liberté de translation et 3 degrés de liberté de rotation. Par conséquent, les 15 degrés de liberté restants correspondent à des modes de vibrations. L'énergie totale est alors $E_0^{\text{HS/BS}} = E_{\text{él}}^{\text{HS/BS}} + E_{\text{vib}}^{\text{HS/BS}}(T = 0)$. A quelques rares exceptions près [11–13], l'énergie du point zéro est plus basse dans l'état BS et par conséquent l'état fondamental à température nulle est BS. En revanche, à haute

température c'est l'état HS qui devient plus stable thermodynamiquement. Ce phénomène est due à la contribution entropique plus importante dans l'état HS qui a deux principales origines : une origine électronique due à une dégénérescence plus élevée dans l'état HS et une origine vibrationnelle due aux fréquences de vibrations plus faibles et donc à une densité d'états vibrationnelles plus importante dans l'état HS. La transition de spin thermo-induite est donc un phénomène gouverné par l'entropie.

I.2.2.2 Approche thermodynamique

De manière alternative², la transition de spin thermo-induite d'un ensemble de molécules sans interactions peut être décrite à l'aide de la thermodynamique. A pression constante, la transition de spin correspond à un équilibre entre deux phases : BS et HS. La fonction thermodynamique pertinente correspondant au contexte expérimentale³ est l'énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre) $G = H - TS$, avec H l'enthalpie, T la température et S l'entropie du système. La thermodynamique du système est décrite par la différence d'enthalpie libre entre les deux phases :

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.3})$$

où $\Delta H = H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}}$ est la variation d'enthalpie et $\Delta S = S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}}$ est la variation d'entropie du système. La température d'équilibre $T_{1/2}$ pour laquelle il y a autant de molécules dans l'état HS que dans l'état BS est définie en prenant $\Delta G = 0$ et s'écrit :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{I.4})$$

A l'aide de l'équation I.4, il est possible de résumer la transition de spin de la manière suivante :

- Quand $T < T_{1/2}$, alors $\Delta H > T\Delta S$, le terme enthalpique domine et l'état fondamental thermodynamique est l'état BS ($G_{\text{BS}} < G_{\text{HS}}$).
- Quand $T > T_{1/2}$, alors $\Delta H < T\Delta S$, le terme entropique domine et l'état fondamental thermodynamique est l'état HS ($G_{\text{BS}} > G_{\text{HS}}$).
- Quand $T = T_{1/2}$, alors $\Delta H = T\Delta S$, les variations d'enthalpie et d'entropie sont égales et les deux états de spin sont présents en même proportion ($G_{\text{BS}} = G_{\text{HS}}$).

Dans cette approche, le «moteur» de la transition de spin thermo-induite est l'entropie. Pour comprendre les causes, il faut s'intéresser aux différentes contributions à l'enthalpie et l'entropie.

ΔH se décompose en deux contributions : une contribution électronique $\Delta H_{\text{él}}$ indépendante de la température et une contribution vibrationnelle ΔH_{vib} [14]. Il est souvent

2. Cette approche devient nécessaire lorsque le système n'est plus isolé.

3. C'est-à-dire, un système en contact avec un thermostat et un barostat.

fait l'approximation $\Delta H \approx \Delta H_{\text{él}}$. De la même façon, il est possible de décomposer ΔS en différents termes :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{él}} + \Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{trans}} + \Delta S_{\text{rot}} \quad (\text{I.5})$$

Les deux derniers termes, ΔS_{trans} et ΔS_{rot} correspondent respectivement à la variation d'entropie de translation et de rotation. Ces deux termes sont négligés dans la plupart des cas du fait que les molécules à transition de spin se trouvent en générale dans un environnement solide et que l'on s'attend à ce que l'entropie translationnelle et l'entropie rotationnelle dans les deux états de spin soient très proches.

Le premier terme $\Delta S_{\text{él}}$ est la variation d'entropie électronique et se décompose lui-même en deux contributions, la variation d'entropie associée à la différence de dégénérescence d'orbitale ΔS_{orb} et la variation d'entropie associée à la différence de dégénérescence de spin ΔS_{spin} .

$$\Delta S_{\text{orb}} = R \ln \left(\frac{2L_{\text{HS}} + 1}{2L_{\text{BS}} + 1} \right) \quad (\text{I.6})$$

$$\Delta S_{\text{spin}} = R \ln \left(\frac{2S_{\text{HS}} + 1}{2S_{\text{BS}} + 1} \right) \quad (\text{I.7})$$

avec $R = \mathcal{N}_A k_B$ la constante des gaz parfaits, \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro et k_B la constante de Boltzmann. Dans le cas du complexe de Fe(II) avec une symétrie octaédrique parfaite, $\Delta S_{\text{spin}} = R \ln 5 = 13.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\Delta S_{\text{orb}} = R \ln 3 = 9.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. En réalité, dans la vaste majorité des cas, la symétrie autour de l'ion Fe(II) est plus basse et la dégénérescence orbitalaire est levée. Par conséquent, on a $\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{spin}} > 0$. L'entropie électronique favorise l'état HS et est constante avec la température.

Le second terme ΔS_{vib} est la variation d'entropie d'origine vibrationnelle. Dans le cas de molécules isolées, il ne dépend que de la variation des fréquences de vibrations intramoléculaires entre les deux états de spin. A l'état solide, il y a une contribution additionnelle associée aux vibrations intermoléculaires considérée comme moins importante que la contribution intramoléculaire⁴. De manière générale, l'entropie vibrationnelle peut s'écrire :

$$S_{\text{vib}}(T) = R \sum_{\lambda} \left(-\ln [1 - e^{-h\nu_{\lambda}/k_B T}] + \frac{h\nu_{\lambda}}{k_B T} \frac{1}{\exp[h\nu_{\lambda}/k_B T]} \right) \quad (\text{I.8})$$

avec \sum_{λ} la somme sur tous les modes de vibrations. Dans l'approximation des basses fréquences ($h\nu \ll k_B T$), l'équation I.8 devient :

$$S_{\text{vib}} = R \sum_{\lambda} -\ln [h\nu_{\lambda}/k_B T] \quad (\text{I.9})$$

4. En réalité, ces deux contributions sont couplées et il est difficile de distinguer leur contribution respective.

A partir de là, il est possible de déterminer la variation d'entropie vibrationnelle :

$$\Delta S_{\text{vib}} = S_{\text{vib}}^{\text{HS}} - S_{\text{vib}}^{\text{BS}} = R \sum_{\lambda} \ln \left(\frac{\nu_{\lambda}^{\text{BS}}}{\nu_{\lambda}^{\text{HS}}} \right) \quad (\text{I.10})$$

Précédemment, nous avons vu que $\langle \nu^{\text{BS}} \rangle > \langle \nu^{\text{HS}} \rangle$. Si l'on utilise ce résultat, l'équation I.10 devient dans le cas d'un octaèdre parfait :

$$\Delta S_{\text{vib}} = 15R \ln \left(\frac{\langle \nu^{\text{BS}} \rangle}{\langle \nu^{\text{HS}} \rangle} \right) \quad (\text{I.11})$$

En prenant un rapport $\langle \nu^{\text{BS}} \rangle / \langle \nu^{\text{HS}} \rangle = 1.3$ [11], on trouve $\Delta S_{\text{vib}} \approx 32.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ce résultat nous apprend deux choses. D'une part, l'entropie vibrationnelle est plus élevée dans l'état haut spin ($\Delta S_{\text{vib}} > 0$) et donc ce dernier est favorisé à haute température. D'autre part, la variation importante de l'entropie vibrationnelle nous montre le rôle majeur qu'elle joue dans la transition de spin. L'utilisation de l'approximation des basses fréquences permet de nous donner une idée de l'importance des propriétés vibrationnelles dans les composés à transition de spin.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la variation d'entropie à la température de transition a été estimée, par calorimétrie [15–17], typiquement entre 40 et 80 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Comme l'entropie d'origine électronique vaut $\Delta S_{\text{él}} = 13.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, on peut en déduire que le reste est associé à l'entropie d'origine vibrationnelle. Ce qui a été confirmée par spectroscopie Raman et infrarouge [18–20].

$\Delta H \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ [19]	8.0 ± 0.4	$\rho_{\text{HS}} \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3})$ [21]	1398 (240 K)
$\Delta S_{\text{vib}} \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ [19]	36	$\rho_{\text{BS}} \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3})$ [21]	1471 (100 K)
$\Delta S \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ [19]	49.3	$\Delta V_{\text{BS} \rightarrow \text{HS}} / V_{\text{BS}}$ [21]	5.2 %
$T_{1/2} \text{ (K)}$ [21]	163	$\langle \nu_{\text{BS}} \rangle / \langle \nu_{\text{HS}} \rangle$ [19]	1.73

TABLE I.1 – Exemples de valeurs expérimentales pour le complexe moléculaire $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$. ρ désigne la masse volumique tandis que $\Delta V_{\text{BS} \rightarrow \text{HS}} / V_{\text{BS}}$ désigne la variation de volume du massif lors de la transition de l'état BS vers l'état HS.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas discuté de l'entropie de mélange $\Delta S_{\text{mél}}$. L'entropie de mélange ne modifie pas la température de transition mais son rôle n'en est pas moins important. Soit un ensemble de N molécules à transition de spin, toujours sans interactions, dont N_{HS} molécules sont dans l'état HS. On appelle la fraction HS la proportion de

molécules dans l'état HS⁵ tel que $n_{\text{HS}} = \frac{N_{\text{HS}}}{N}$. A présent, l'enthalpie libre de Gibbs s'écrit :

$$G = n_{\text{HS}}G_{\text{HS}} + (1 - n_{\text{HS}})G_{\text{BS}} - TS_{\text{mél}} \quad (\text{I.12})$$

avec $S_{\text{mél}}$, l'entropie de mélange qui correspond à une perte d'information sur le système associée aux nombreuses possibilités de distribuer les N_{HS} molécules dans l'état HS parmi les N molécules du système. L'entropie de mélange s'exprime de la manière suivante :

$$S_{\text{mél}} = R \ln \left(\frac{N!}{N_{\text{HS}}!N_{\text{BS}}!} \right) \quad (\text{I.13})$$

Elle peut être réécrite en utilisant l'approximation de Stirling à l'ordre le plus bas tel que :

$$S_{\text{mél}} \approx -R [n_{\text{HS}} \ln(n_{\text{HS}}) + (1 - n_{\text{HS}}) \ln(1 - n_{\text{HS}})] \quad (\text{I.14})$$

A l'équilibre thermodynamique, on a $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{HS}}}\right)_{T,P} = 0$. Par conséquent, il est possible de

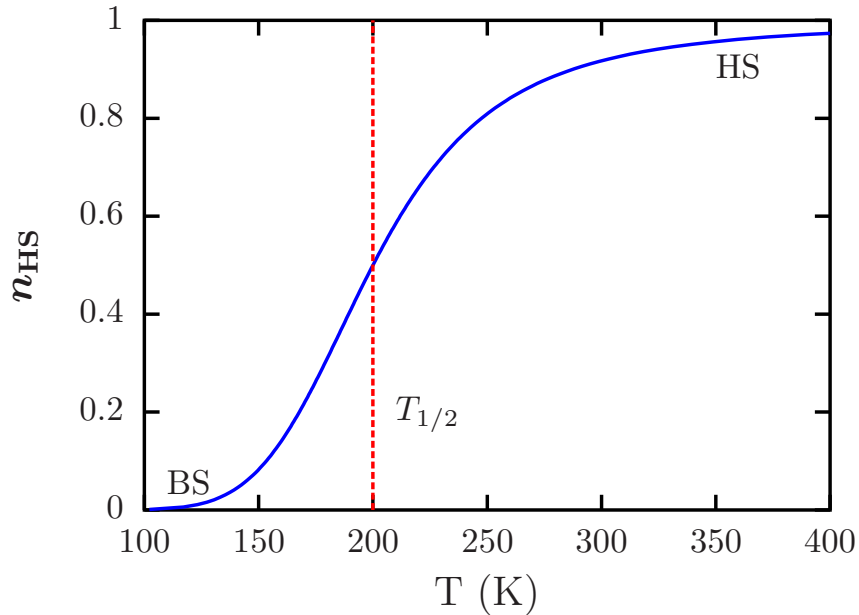


FIGURE I.5 – Évolution de la fraction HS en fonction de la température (courbe bleue) dans le cas d'un ensemble de molécules sans interactions. La température $T_{1/2}$ où la fraction HS vaut $n_{\text{HS}} = 0.5$ est indiquée par des tirets rouges.

5. La fraction HS est couramment utilisée comme paramètre d'ordre pour suivre la transition. La notion de paramètre d'ordre a été définie par Landau et est associée initialement aux transitions de phase ordre-désordre dans lesquelles le groupe de symétrie change avec la transition. De plus l'un des groupes de symétrie doit être inclus dans l'autre. Par exemple, lors de la transition solide-liquide, il y a un passage d'un groupe de haute symétrie (phase liquide) vers un groupe de basse symétrie (phase solide). Ce dernier est inclus dans le groupe de symétrie de la phase liquide. En revanche, de manière analogue à la transition de spin, lors de la transition liquide-gaz, il n'y a pas de changement de groupe de symétrie malgré le changement important des propriétés physiques. Par conséquent, strictement parlant, il n'existe pas de paramètres d'ordre.

suivre l'évolution de la température en fonction de la fraction HS (voir figure I.5) :

$$T = \frac{\Delta H}{R \ln \left(\frac{1-n_{\text{HS}}}{n_{\text{HS}}} \right) + \Delta S} \quad (\text{I.15})$$

Lorsque les deux états de spin sont présents dans les mêmes proportions ($n_{\text{HS}} = 0.5$), on retrouve alors l'expression I.4 de la température de transition.

La transition de spin thermo-induite est la plus accessible expérimentalement du fait d'une température de transition souvent proche de l'ambiante et fait l'objet de la majorité des études. Cependant, comme énoncé précédemment, il existe d'autres stimuli pouvant induire la transition. Parmi les plus étudiées, on trouve les transitions induites par la pression. Il est ainsi possible de passer de l'état HS à l'état BS à température ambiante en augmentant la pression de quelques kilobars [22]. On peut également citer l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) permettant d'observer une transition de l'état BS vers l'état HS à basse température, typiquement inférieure à 50 K [23]. Finalement, il y a les transitions induites par l'absorption de gaz ou l'application d'un champ magnétique intense [24].

I.3 La transition de spin à l'état solide

I.3.1 Comportements collectifs ou «coopérativité»

I.3.1.1 Introduction à la notion de coopérativité

Jusqu'à présent, nous avons considéré uniquement le cas d'une molécule isolée puis d'un ensemble de molécules sans interactions⁶. Cependant, dans le cas d'un matériau massif, les interactions entre les molécules ne peuvent plus être négligées. Nous avons vu que la distance métal-ligand augmente lors de la commutation de l'état BS vers l'état HS, provoquant une augmentation du volume de l'octaèdre ($\approx 25\%$) et donc de l'ensemble de la molécule. De la même manière, nous avons vu que les fréquences de vibrations dans l'état BS sont plus élevées, ayant pour origine une énergie de liaison (et donc une rigidité) plus importante que dans l'état HS.

Dans le cas d'un réseau cristallin (et plus généralement dans le cas d'un matériau massif), le changement des propriétés d'une molécule lors de la commutation de son état de spin a des répercussions importantes sur son environnement immédiat mais également, à plus longue portée, sur l'ensemble du réseau. La transition d'une molécule vers l'état HS(BS) dans un réseau dans l'état BS(HS) implique une déformation locale importante du fait de l'expansion(contraction) du volume de la molécule. La molécule HS(BS) subit alors

6. Ce qui est similaire au cas d'une molécule dans un environnement dilué telle qu'une solution solide ou liquide.

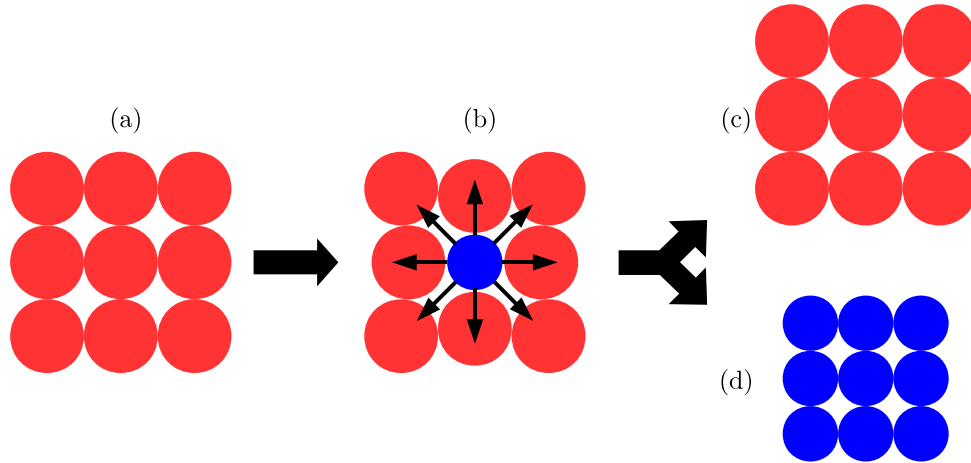


FIGURE I.6 – Représentation locale simplifiée des mécanismes collectifs dans le cas d'un composé à transition de spin fortement coopératif. (a) Un groupe de molécules se trouvent dans l'état HS. (b) La molécule centrale commute dans l'état BS, son changement de volume implique une déformation ainsi que l'apparition de contraintes de tension (flèches noires). Il y a une compétition entre la minimisation de l'énergie locale du réseau qui tend à provoquer le retour de la molécule dans l'état HS (c) et celle de l'énergie de la molécule qui tend à induire le changement de l'état de spin de ses voisines (d).

une contrainte de compression(tension) de la part de ses voisines qui tend à provoquer le retour de la molécule vers son état d'origine. Ces mécanismes d'origines élastiques vont induire un effet collectif et, lorsqu'ils sont suffisamment forts, provoquer une transition de premier ordre⁷. Le changement de l'état de spin du matériau entraîne un changement global de son volume et de son module d'élasticité isostatique B (module de Bulk) pouvant aller, respectivement, jusqu'à une variation de $(V_{\text{HS}} - V_{\text{BS}})/V_{\text{BS}} \approx 13\%$ et de $(B_{\text{BS}} - B_{\text{HS}})/B_{\text{HS}} \approx 30\%$ [25]. De manière simple, les deux ingrédients jouant un rôle clé sont la force des interactions entre les molécules et le nombre d'interactions qui agissent sur chaque molécule. Dans le domaine de la transition de spin, la coopérativité d'un matériau représente l'ensemble de ces mécanismes d'interactions intermoléculaires [26].

Il est important de comprendre que la réponse du réseau à la commutation d'une molécule n'est pas simplement locale mais qu'il s'agit d'une réponse de l'ensemble du réseau. En effet, les contraintes locales dues à la commutation d'une ou plusieurs molécules provoquent des distorsions qui se propagent de proche en proche et donnent lieu à une réponse globale de l'ensemble du réseau, appelée «pression image» [27]. Cette pression image est la combinaison complexe et difficilement dissociable d'interactions courtes et longues portées [28].

7. C'est-à-dire, une discontinuité des dérivées premières de la fonction thermodynamique à minimiser.

I.3.1.2 Les différentes transitions de spin

La figure I.7 montre les transitions les plus communément observées. Jusque dans les années 60, les changements d'états de spin observés étaient tous des conversions de spin, c'est-à-dire, des « transitions » graduelles [5, 29]. En règle générale, les conversions de spin sont caractéristiques des matériaux où les interactions entre centres métalliques sont faibles. Chaque centre métallique subit alors le changement d'état de spin indépendamment de ses voisins.

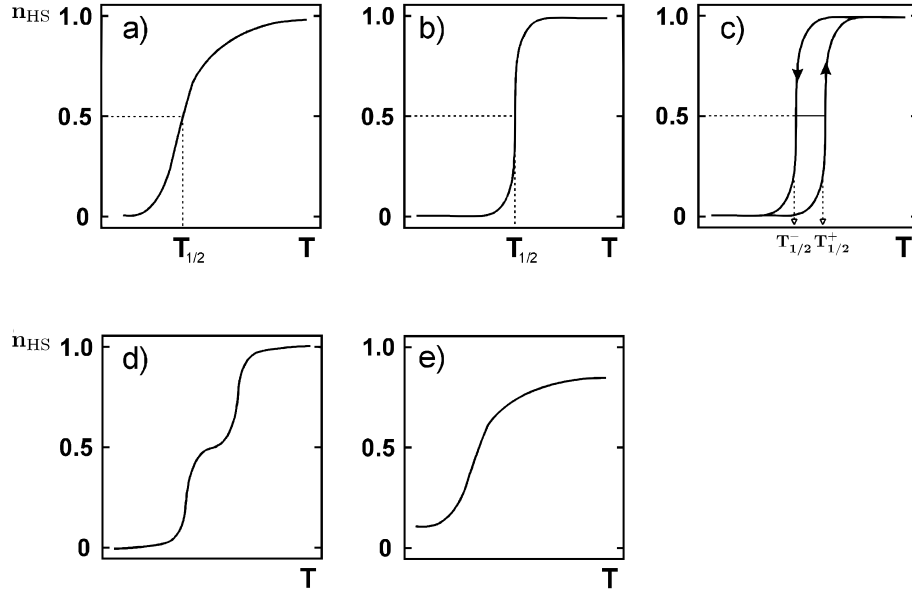


FIGURE I.7 – Principales transitions de spin thermo-induites [30]. La fraction HS n_{HS} est représentée en fonction de la température. (a) conversion de spin, (b) transition abrupte, (c) transition abrupte avec présence d'un cycle d'hystérésis, (d) transition en deux étapes et (e) transition incomplète.

C'est en 1964 que pour la première fois, une transition de spin du premier ordre fut observée à l'état solide par Baker et Bobonich pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [6]. Cette observation fut confirmée par König et Madeja en 1967 [31]. Elle fut attribuée aux interactions intermoléculaires d'origine élastique présentes dans le matériau et la notion de système coopératif fut introduite [27, 32]. Comme preuve de la force de ces interactions dans les transitions de spin du premier ordre, des observations structurales montrent une variation discontinue du paramètre de maille [33, 34]. Ce qui n'est pas le cas dans les conversions de spin où la variation du paramètre de maille est continue [35, 36].

Les systèmes les plus coopératifs peuvent présenter des cycles d'hystérésis thermiques dont la largeur $\Delta T_{1/2} = T_{1/2}^+ - T_{1/2}^-$ peut atteindre plusieurs dizaines de Kelvin. Avec $T_{1/2}^+$ et $T_{1/2}^-$ représentant respectivement les températures de transition de l'état BS vers l'état HS (mode de chauffage) et de l'état HS vers l'état BS (mode de refroidissement). Cet effet mémoire fut initialement observé par König et Richter en 1976 pour les composés

[Fe(4,7-(CH₃)₂-phen)₂(NCS)₂] [37]. Il s'explique par la trop forte instabilité des états intermédiaires provoquant la création d'une barrière d'énergie entre les deux phases pures et ainsi l'apparition d'un état métastable.

Il a également été observé des transitions incomplètes correspondant à l'apparition de fractions résiduelles HS à basse température et/ou BS à haute température [7]. Ces transitions incomplètes ont plusieurs origines. Ce phénomène peut apparaître à basse température lorsque les molécules dans l'état HS sont piégés par un effet de trempe. Il s'agit alors d'un effet purement cinétique. Il peut être due à la présence de défauts, bloquant l'état de spin d'une partie des centres métalliques. Il est également observé l'apparition de transitions incomplètes avec la diminution de la taille des objets. Cet aspect sera abordé plus en détail par la suite. Finalement, l'une des origines possibles est la présence de deux sites métalliques non équivalents, c'est-à-dire dans un environnement cristallographique différent, où uniquement l'un des deux ions commute. Dans ce dernier cas, il a aussi été mis en évidence des transitions en plusieurs étapes : chaque site ayant une température de transition différente [38]. La première transition en deux étapes fut observée par Zelentsov dans le cas d'un complexe de Fe(III) de 2-brommo-salicylaldehyde-thiosemicarbazone [39]. Il existe cependant d'autres origines à ce phénomène. En effet, il est également observé dans le cas des systèmes polynucléaires. Dans ce cas là, la transition de l'un des métaux provoque des distorsions de la molécule et rend la transition du second métal moins favorable [40]. Dans d'autres cas, le phénomène apparaît dans des composés mononucléaires. Cette transition en deux étapes a été interprétée comme une compétition entre les interactions élastiques courtes portées favorisant l'alternance entre des molécules dans l'état HS et BS (analogue à une interaction anti-ferromagnétique) et les interactions longues portées favorisant une phase homogène [41–43].

I.3.2 Approche macroscopique et mésoscopique

I.3.2.1 Les modèles thermodynamiques

Dans l'approche thermodynamique réalisée précédemment, les molécules n'interagissaient pas les unes avec les autres. Cependant, à l'état solide, les interactions intermoléculaires ne peuvent plus être négligées. Le premier modèle thermodynamique, issue de la théorie des solutions solides régulières, répondant à cet impératif, fut introduit par Slichter et Drickamer en 1972 [26]. Il reprend l'enthalpie libre décrite par l'équation I.12 à laquelle s'ajoute un terme phénoménologique non linéaire $\Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})$ qui tient compte des interactions intermoléculaires à l'état solide. Il est possible de le voir comme un développement de Taylor de l'enthalpie libre en n_{HS} (paramètre d'ordre) jusqu'à l'ordre

2 :

$$\begin{aligned}
G &= \alpha + \beta n_{\text{HS}} + \gamma n_{\text{HS}}^2 - TS_{\text{mél}} \\
&= \alpha + (\beta + \gamma) n_{\text{HS}} - \gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) - TS_{\text{mél}} \\
&= G_{\text{BS}} + (G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}}) n_{\text{HS}} + \Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) - TS_{\text{mél}} \\
&= n_{\text{HS}} G_{\text{HS}} + (1 - n_{\text{HS}}) G_{\text{BS}} + \Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) - TS_{\text{mél}}
\end{aligned} \tag{I.16}$$

avec Γ un paramètre phénoménologique homogène à une énergie et qui est associé à la force des interactions intermoléculaires (coopérativité). De la même manière que précédemment, il est possible de déterminer la dépendance de la fraction HS avec la température à l'équilibre thermodynamique où $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{HS}}}\right)_{T,P} = 0$ et ainsi de tracer la courbe de transition. On obtient alors :

$$T(n_{\text{HS}}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{\text{HS}})}{R \ln\left(\frac{1-n_{\text{HS}}}{n_{\text{HS}}}\right) + \Delta S} \tag{I.17}$$

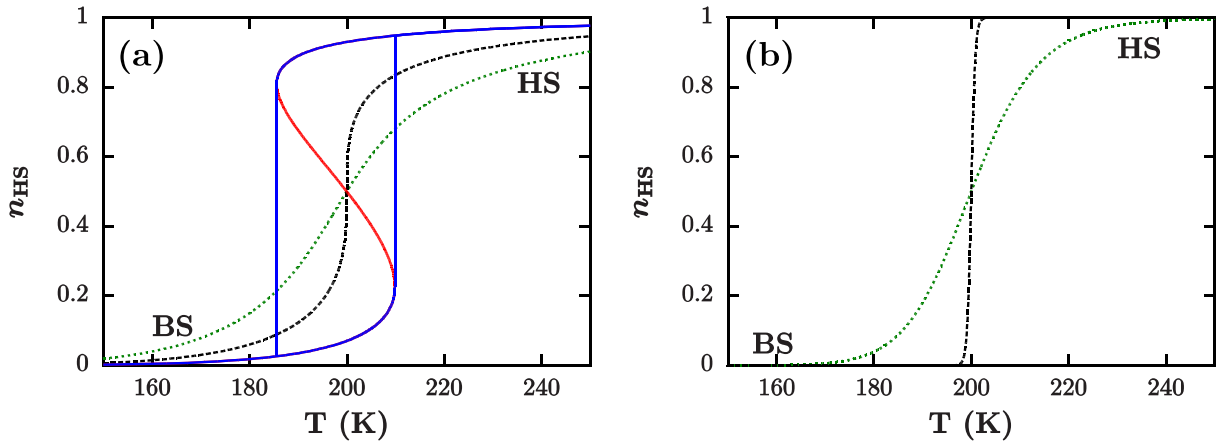


FIGURE I.8 – Transition de spin thermo-induite pour des matériaux de coopérativités différentes. Dans les deux cas, les variations d'enthalpie et d'entropie sont respectivement $\Delta H = 12000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta S = 60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. (a) Modèle de Slichter et Drickamer décrivant les trois comportements modélisés : le cas de la conversion de spin où $2RT_{1/2} > \Gamma = 2000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pointillés verts), le cas de la transition abrupte avec $2RT_{1/2} = \Gamma = 3324 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (tirets noirs) et le cas de la transition de premier ordre avec présence d'un cycle d'hystérésis quand $2RT_{1/2} < \Gamma = 5000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bleu). La courbe rouge représente les parties instables de la transition (maxima locaux de l'enthalpie libre). (b) Modèle de Sorai et Seki pour un nombre de domaine par mole de molécules de $n_D = 0.25 \text{ mol}^{-1}$ (pointillés verts) et $n_D = 0.015 \text{ mol}^{-1}$ (tirets noirs).

A nouveau, il est possible de déterminer la température d'équilibre où $n_{\text{HS}} = 0.5$. Il apparaît évident que la température ainsi calculée s'écrit sous la même forme que dans le cas sans interactions, soit $T_{1/2}(n_{\text{HS}} = 0.5) = \Delta H / \Delta S$. Cependant, bien qu'il s'agisse d'un extremum de l'enthalpie libre, il reste à vérifier sa stabilité. Pour cela, il est nécessaire de

calculer la dérivé seconde de l'énergie libre de Gibbs et de s'intéresser à son signe :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_{\text{HS}}^2} \right)_{T,P,n_{\text{HS}}=0.5} = -2\Gamma + 4RT_{1/2} \quad (\text{I.18})$$

De cette équation découlent trois possibilités présentées dans la figure I.8(a) :

- Si $\Gamma < 2RT_{1/2}$ (interactions faibles) alors $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_{\text{HS}}^2} \right)_{T,P,n_{\text{HS}}=0.5} > 0$, le point est un minimum de l'enthalpie libre. La transition est graduelle (conversion de spin).
- Si $\Gamma > 2RT_{1/2}$ (interactions fortes) alors $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_{\text{HS}}^2} \right)_{T,P,n_{\text{HS}}=0.5} < 0$, le point est un maximum de l'enthalpie libre. La transition est abrupte (transition du premier ordre) avec la présence d'un cycle d'hystérésis. Il y a donc deux températures de transition qui correspondent à des minima de l'enthalpie libre, $T_{1/2}^+$ (chauffage) et $T_{1/2}^-$ (refroidissement) dont la moyenne ne correspond pas nécessairement à la température $T_{1/2}$. La figure I.9 présente l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la fraction HS pour différentes températures.
- Si $\Gamma = 2RT_{1/2}$ alors $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_{\text{HS}}^2} \right)_{T,P,n_{\text{HS}}=0.5} = 0$, il s'agit d'un point d'inflexion de la courbe de transition. La transition est abrupte mais sans effet mémoire. C'est le point critique de la transition, associé à la température critique $T_C = \frac{\Gamma}{2R}$, qui donne la condition limite aux deux cas précédents.

Il devient clair que l'augmentation de Γ tend à accentuer le caractère abrupte des courbes de conversion jusqu'à provoquer une transition du premier ordre. Le modèle de Slichter et Drickamer suppose l'absence d'énergies d'interfaces entre les molécules HS et BS et donc des transitions de spin homogènes. En effet, l'utilisation de l'entropie de mélange sous cette forme suppose qu'une molécule peut être distribuée en n'importe quel point du réseau de manière équivalente : il s'agit de l'approximation du champ moyen. Ce modèle ne considère donc pas la formation de domaines du fait d'interactions spatialement dépendantes. Il est bon de noter que la nature élastique des interactions et les conséquences de la commutation d'une molécule impliquera de fortes inhomogénéités spatiales. Pour répondre à cette problématique, Sorai et Seki [15] ont considéré l'existence de domaines. Dans le modèle proposé, un système est divisé en N_D domaines composés de molécules d'état de spin identiques. Ces domaines sont sans interactions et de formes similaires. Par conséquent, l'entropie de mélange ne décrit plus la répartition des molécules dans le matériau mais la répartition des domaines. L'enthalpie libre s'écrit :

$$G = n_{\text{HS}}G_{\text{HS}} + (1 - n_{\text{HS}})G_{\text{BS}} + n_D RT [n_{\text{HS}} \ln(n_{\text{HS}}) + (1 - n_{\text{HS}}) \ln(1 - n_{\text{HS}})] \quad (\text{I.19})$$

avec n_D le nombre de domaine par mole. Ce modèle est capable de reproduire les conversions de spin et les transitions abruptes dans la limite des grands domaines (donc pour

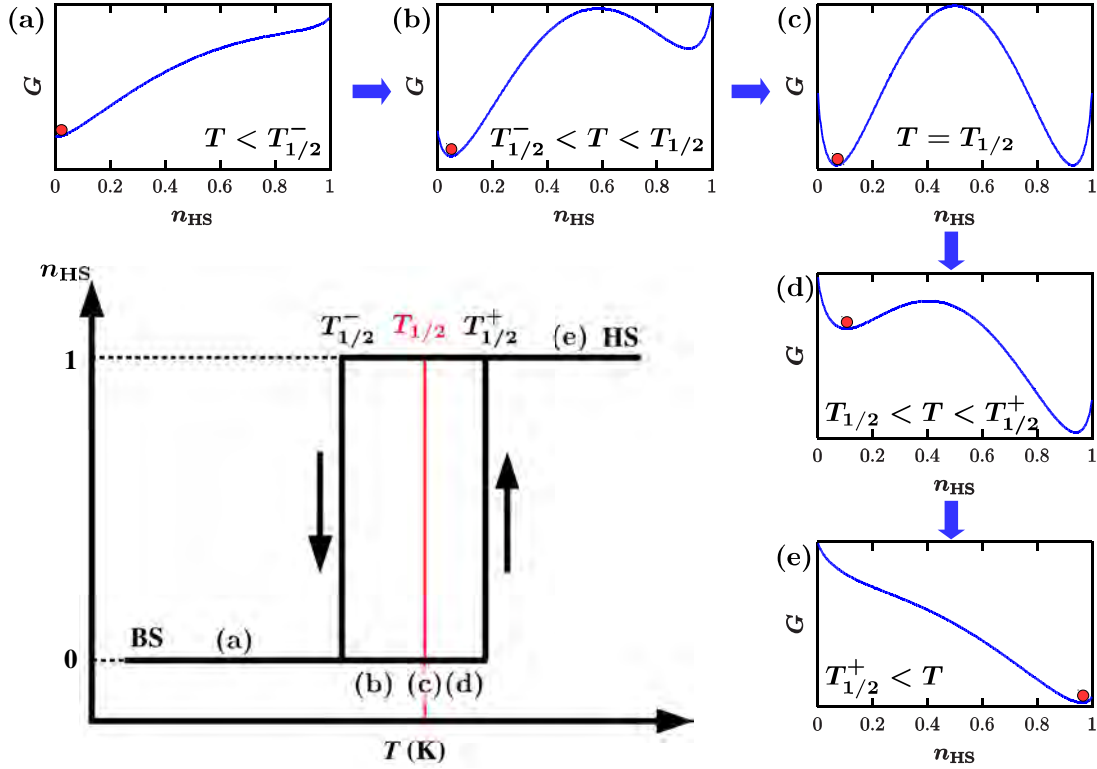


FIGURE I.9 – Représentation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la fraction HS pour différentes températures dans le cas d'une transition de spin avec cycle d'hystérésis. Le disque rouge correspond au système. (a) Initialement, le système se trouve dans la phase BS qui est stable. (b) Quand la température augmente, il y a apparition d'une phase HS métastable. (c) A la température d'équilibre $T_{1/2}$, les deux états de spin sont stables. (d) L'état BS devient métastable tandis que l'état HS devient stable. Le système reste dans l'état BS du fait de la barrière d'énergie. (e) La barrière d'énergie disparaît, le système passe dans l'état HS qui est stable. Cette description correspond au mode de chauffage. En mode de refroidissement, le comportement du système est analogue.

des matériaux fortement coopératifs) sans jamais présenter de cycles d'hystérésis.

Par la suite, Purcell et Edwards reprennent le modèle de Slichter et Drickamer et transforment le terme d'interaction pour le rendre dépendant du nombre et de l'état de spin des paires de molécules [44] tel que :

$$G_{\text{inter}} = g_{\text{HS-BS}} I_{\text{HS-BS}} + g_{\text{HS-HS}} I_{\text{HS-HS}} + g_{\text{BS-BS}} I_{\text{BS-BS}} \quad (\text{I.20})$$

où I_{i-j} est le nombre de paires $i-j$ et g_{i-j} est l'énergie libre de Gibbs d'interaction pour une paire de molécules $i-j$. Ce modèle est ensuite appliqué au cas de chaînes de molécules sans interactions pouvant présenter des domaines. Par la suite, Cantin *et al.* ajoutent à l'enthalpie libre la contribution des interactions à l'intérieur des domaines et entre les chaînes [45].

I.3.2.2 Modèles élastiques

Les modèles thermodynamiques permettent de reproduire les comportements observés expérimentalement. Ils souffrent cependant du désavantage de ne pas donner une origine aux interactions intermoléculaires. Dans ce contexte, Zimmermann et König utilisèrent un modèle de type Ising résolu dans l'approximation de Bragg-Williams où ils prirent en compte les vibrations du réseau à travers les températures de Debye des deux phases [46]. Cette résolution a l'avantage de permettre de fortes analogies avec les modèles thermodynamiques et donne une origine élastique au terme d'interaction. De son côté, Kambara proposa également un modèle dont l'origine de la transition de spin est l'effet Jahn-Teller [47].

Par ailleurs, pour tenir explicitement en compte de la nature élastique des interactions associées au changement d'état de spin, des modèles basés sur la mécanique des milieux continus furent développés. A partir de la théorie d'Eshelby, Ohnishi et Sugano développèrent un modèle élastique prenant en compte les déformations globales du réseau et les déformations locales attribuées au changement de la distance métal-ligand lors de la commutation d'une molécule [27]. Par la suite, Spiering alla plus loin, notamment en explicitant le terme d'interaction [28, 32, 48, 49]. Pour cela, il réécrivit l'enthalpie libre pour un ensemble de molécules à transition de spin dispersées dans une matrice hôte avec pour objectif d'en identifier les termes. L'enthalpie libre est donnée par :

$$G = n_{\text{HS}}(G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}}) - TS_{\text{mél}} + x\zeta n_{\text{HS}} - x\gamma n_{\text{HS}}^2 \quad (\text{I.21})$$

avec $x\zeta$ le décalage en énergie (linéaire en n_{HS}) due à la matrice et $x\gamma$ une constante d'interaction. Ces deux paramètres dépendent de x ($0 < x < 1$), la concentration molaire des molécules à transition de spin dans le réseau. Les termes qui ne dépendent pas de la fraction HS ont été omis du fait qu'ils ne contribuent pas à la courbe de transition. Le cas $x \rightarrow 0$ correspond au cas des molécules sans interactions tandis qu'à l'opposé quand $x \rightarrow 1$, on retrouve le cas d'un cristal composé intégralement de molécules à transition de spin.

Le réseau est alors assimilé à un milieu homogène et isotrope décrit par son module d'élasticité isostatique B et son coefficient de Poisson σ . Dans ce réseau, les molécules HS, BS et de la matrice hôte sont approximées par des sphères dures de volumes respectifs v_{HS} , v_{BS} , v_m tandis que le volume accordé par le réseau est v_0 . L'énergie de déformation associée à une molécule de volume v_α ($\alpha = \text{HS}, \text{HS}, m$) est alors [28] :

$$e_\alpha = \frac{1}{2}B(\gamma_0 - 1)\frac{(v_\alpha - v_0)^2}{v_0} - \frac{1}{2}B\gamma_0(\gamma_0 - 1)\frac{(v_\alpha - v_0)^2}{V} \quad (\text{I.22})$$

où V est le volume total du réseau et γ_0 la constante d'Eshelby. Celle-ci représente la

répercussion d'un changement de volume local ($v_\alpha - v_0$) sur le changement de volume global du réseau (Δv_α) tel que : $\Delta v_\alpha = \gamma_0(v_\alpha - v_0)$ avec $1 \leq \gamma_0 \leq 3$. Le premier terme de l'équation I.22 représente la déformation locale du réseau induite par la molécule et le second terme, qui s'annule lorsque $V \rightarrow \infty$, représente la réponse du cristal due à la présence de surfaces, appelée pression image. Cette pression image provient d'un changement de volume de l'ensemble du cristal supérieur au changement de volume local qui l'induit.

En considérant l'énergie élastique totale, il est possible d'identifier les termes phénoménologiques ζ et γ [28] :

$$\begin{aligned}\gamma(x) &= x \frac{1}{2} B \gamma_0 (1 - \gamma_0) \frac{(v_{\text{HS}} - v_{\text{BS}})^2}{v_m} \\ \zeta(x) &= x \frac{1}{2} B \gamma_0 (1 - \gamma_0) \frac{(v_{\text{HS}} - v_{\text{BS}})(v_m - v_{\text{BS}})}{v_m}\end{aligned}\tag{I.23}$$

Cette relation nous montre que la constante d'interaction γ dépend de la différence de volume entre les deux états de spin ainsi que du module d'élasticité. Ainsi plus ils sont importants, plus le matériau sera coopératif. En effet, il est possible de réécrire l'équation I.21 de la manière suivante :

$$\begin{aligned}G &= n_{\text{HS}}(G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}}) - TS_{\text{mél}} + (\zeta - \gamma)xn_{\text{HS}} + x\gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}}) \\ &= n_{\text{HS}}(G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}}) - TS_{\text{mél}} + Zxn_{\text{HS}} + x\Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})\end{aligned}\tag{I.24}$$

où on retrouve le terme d'interaction $\Gamma n_{\text{HS}}(1 - n_{\text{HS}})$. Il est également intéressant de noter que la constante Z tient compte des pressions internes exercées par les molécules à transition de spin et donc de la réponse élastique de l'ensemble du réseau. Selon le volume accordé par le réseau d'accueil, le terme Zxn_{HS} favorise un état de spin plutôt qu'un autre et a comme conséquence directe une modification de la température de transition (puisque linéaire en n_{HS}). Ce modèle a par la suite été amélioré en considérant les molécules non plus comme des sphères dures mais comme des dipôles élastiques. Il atteint cependant sa limite lorsque la concentration de molécules à transition de spin devient trop importante et que le module d'élasticité B du réseau ne se résume plus à celui de la matrice hôte.

I.3.3 Approche microscopique

Dans cette section seront présentés les modèles de type Ising appliqués à la transition de spin et les modèles spin-phonons, eux-même, inspirés du modèle d'Ising. En revanche, nous n'aborderons pas la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette technique est très puissante pour déterminer la structure vibronique d'un complexe, calculer les énergies et les entropies d'une molécule isolée. De plus, l'amélioration des algorithmes et l'augmentation en puissance des ordinateurs permettent aujourd'hui d'estimer la tempéra-

ture de transition avec une bonne précision et de prédire les spectres vibrationnels obtenus par spectroscopie Raman et infrarouge ou par diffusion nucléaire inélastique. Cependant, les temps de calcul n'offrent pas la possibilité d'étudier un ensemble de molécules à l'état solide et donc de rendre compte des phénomènes collectifs (cycle d'hystérésis). Pour les mêmes raisons, une étude en taille semble à l'heure actuelle impossible à l'aide de la DFT. La référence [50] donne une vue d'ensemble de l'application de la DFT à la transition de spin.

I.3.3.1 Les modèles de type Ising

a) Modèle à quatre niveau

Le premier modèle microscopique pour la transition de spin fut développé par Wajnflasz en 1970 [51, 52]. Il s'agit d'un modèle à quatre niveaux : deux niveaux électroniques Γ_{BS} (état BS) et Γ_{HS} (état HS), de dégénérescence respective g_{BS} et g_{HS} , divisés en deux sous-niveaux associés aux rayons ioniques r_{BS} et r_{HS} . Il est donc possible d'avoir des états avec peu de significations physiques où la configuration électronique est celle de l'état BS(HS) avec un rayon ionique associé à l'état HS(BS). Ces états correspondraient à des niveaux transitoires de très hautes énergies (voir figure I.10).

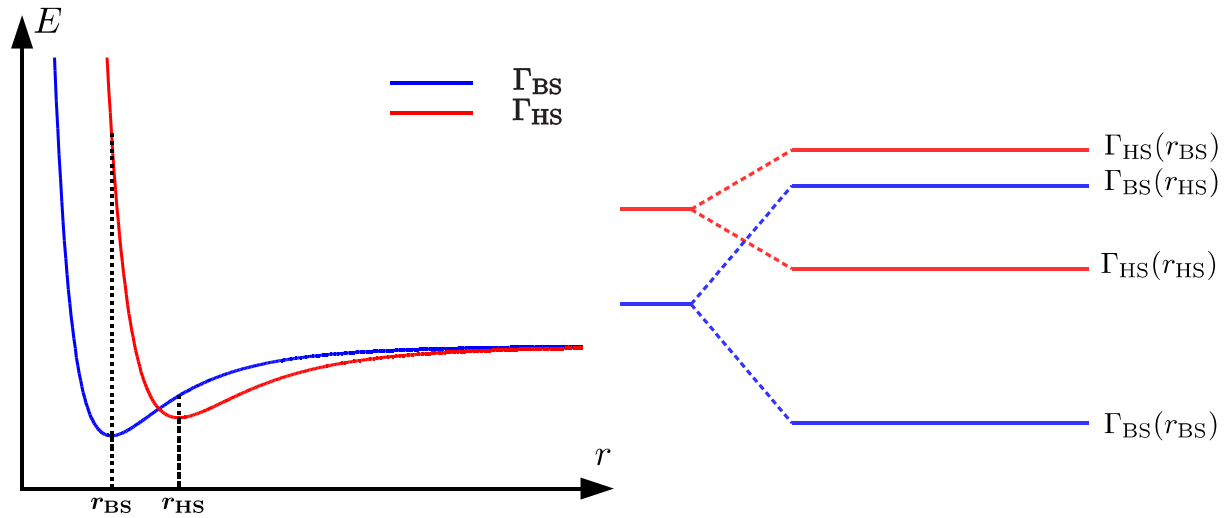


FIGURE I.10 – Représentation de l'énergie des deux configurations électroniques Γ_{BS} (en bleu) et Γ_{HS} (en rouge) ainsi que des rayons ioniques r_{BS} et r_{HS} . Dans le modèle de Wajnflasz et Pick, les quatre niveaux d'énergies considérés sont $\Gamma_{BS}(r_{BS})$, $\Gamma_{BS}(r_{HS})$, $\Gamma_{HS}(r_{BS})$ et $\Gamma_{HS}(r_{HS})$.

b) Le modèle de type Ising à deux niveaux

Ce modèle fut alors adapté par Bousseksou *et al.* en un modèle de type Ising à deux niveaux et utilisé, entre autre, pour modéliser les transitions en deux étapes [53]. Dans

cette approche, les états BS et HS sont modélisés par des spins fictifs ($\sigma(\text{BS}) = -1$; $\sigma(\text{HS}) = +1$) avec une dégénérescence $g_{\text{BS}} < g_{\text{HS}}$. L'Hamiltonien d'un ensemble de molécules isolées s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \delta_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{I.25})$$

où N est le nombre de molécules et $\delta_0 > 0$ est la différence d'énergie entre les deux états moléculaires. A température nulle, il est évident que l'état BS sera favorisé. En revanche, à haute température, c'est l'état haut spin qui est favorisé du fait de sa plus grande dégénérescence. Il a été montré que ce modèle à deux niveaux dégénérés est équivalent à un modèle non dégénéré où l'on introduit un champ dépendant de la température. L'hamiltonien s'écrit alors [54] :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} [\delta_0 - k_B T \ln(g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})] \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{I.26})$$

Cette notation a l'avantage d'expliciter le rôle de l'entropie dans la transition de spin. Le rapport $g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}}$ prend en compte, non seulement les dégénérescences d'origine électronique mais également les dégénérescences d'origine vibrationnelle.

Pour tenir compte des interactions intermoléculaires au sein du réseau, un terme d'interaction W_{ij} entre les molécules i et j est exprimée en fonction des spins fictifs, par analogie avec le magnétisme, comme (développement à l'ordre 2) :

$$W_{ij} = C + \frac{1}{2} \delta_1 (\sigma_i + \sigma_j) + J \sigma_i \sigma_j \quad (\text{I.27})$$

où C est une constante d'énergie qui est choisi nulle, δ_1 est une contribution du réseau à la différence d'énergie entre les deux états moléculaires qui vient s'ajouter à δ_0 pour former le paramètre Δ_0 , appelé abusivement «champ de ligands» et J est le terme d'interaction entre deux molécules et décrit les effets collectifs. Par conséquent, l'Hamiltonien total est :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}} \sum_{i=1}^N \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (\text{I.28})$$

avec $\Delta_{\text{eff}} = \Delta_0 - k_B T \ln(g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})$ le champ dépendant de la température. La somme $\sum_{\langle i,j \rangle}$ porte sur l'ensemble des paires d'interactions entre premiers voisins. Lorsque J est positif, les interactions favorisent les paires HS-HS et BS-BS (analogue aux interactions ferromagnétiques) et lorsque J est négatif, les interactions favorisent les paires HS-BS (analogue aux interactions anti-ferromagnétiques).

La moyenne des spins fictifs $m = \langle \sigma \rangle$ s'écrit :

$$m = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i e^{\beta E_i} = n_{\text{HS}} - n_{\text{BS}} \quad (\text{I.29})$$

avec \mathcal{Z} la fonction de partition. La fraction HS peut être déduite par la relation :

$$n_{\text{HS}} = \frac{1+m}{2} \quad (\text{I.30})$$

c) Résolution du modèle d'Ising par la méthode variationnelle dans l'approximation du champ moyen

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir des solutions exactes au modèle de type Ising et ainsi extraire les quantités thermodynamiques, en particulier l'énergie libre \mathcal{F} du système. La méthode variationnelle est l'une des plus couramment utilisée. L'idée de cette approche est de considérer un Hamiltonien de référence proche de l'Hamiltonien dont on cherche les solutions. Dans le cas du modèle d'Ising, on peut choisir :

$$H_{\text{réf}} = -h \sum_i^N \sigma_i \quad (\text{I.31})$$

qui est analogue au modèle d'Ising issue du magnétisme et dont les expressions analytiques des grandeurs thermodynamiques sont bien connues. En particulier, la moyenne des spins est $m = \tanh(\beta h)$ où $\beta = (k_B T)^{-1}$. Cet Hamiltonien de référence suppose l'approximation du champ moyen, c'est-à-dire l'absence de corrélation entre molécules. Ainsi, nous supposons que la matrice densité totale $\rho^{\text{réf}}$ est le produit des matrices densités à un site $\rho_{\text{réf}} = \prod_i^N \rho_i^{\text{réf}}$. On peut réécrire l'équation I.28 comme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{réf}} + \mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}} \quad (\text{I.32})$$

Le terme $\mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}}$ peut être vue comme une perturbation. En se limitant au premier ordre, il est possible d'écrire l'énergie libre variationnelle comme :

$$\mathcal{F}' = \mathcal{F}_{\text{réf}} + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}} \rangle_{\text{réf}} \quad (\text{I.33})$$

avec $\mathcal{F}' \geq \mathcal{F}$, l'énergie libre variationnelle. Il faut alors déterminer $\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}} \rangle_{\text{réf}}$.

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}} \rangle_{\text{réf}} &= \sum_{\{\sigma\}} \rho^{\text{réf}} [\mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}}] \\ &= -\frac{q}{2} J N m^2 + \frac{1}{2} N \Delta_{\text{eff}} m + N h m \end{aligned} \quad (\text{I.34})$$

où $\sum_{\{\sigma\}} = \sum_{\langle \sigma_1 \rangle} \sum_{\langle \sigma_2 \rangle} \dots \sum_{\langle \sigma_N \rangle}$ est la somme sur l'ensemble des configurations accessibles au système et q le nombre de voisins d'un site. L'énergie libre du système est alors :

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}' &= \mathcal{F}_{\text{réf}} - \frac{q}{2} J N m^2 + \frac{1}{2} N \Delta_{\text{eff}} m + N h m \\
&= -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{réf}} - \frac{q}{2} J N m^2 + \frac{1}{2} N \Delta_{\text{eff}} m + N h m \\
&= -k_B T N \ln (2 \cosh \beta h) - \frac{q}{2} J N m^2 + \frac{1}{2} N \Delta_{\text{eff}} m + N h m
\end{aligned} \tag{I.35}$$

On cherche à présent une expression de h qui minimise l'énergie libre \mathcal{F}' tel que :

$$\frac{\partial \mathcal{F}'}{\partial m} = -q J N m + \frac{1}{2} N \Delta_{\text{eff}} + N h = 0 \tag{I.36}$$

La valeur moyenne des spins fictifs est donc :

$$m = \tanh \left(\beta \left[q J m - \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}} \right] \right) \tag{I.37}$$

La relation entre la fraction HS et la température peut être déterminée à l'aide de la relation $\text{arctanh}(m) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right)$ tel que :

$$T = \frac{\Delta + 2qJ(1 - 2n_{\text{HS}})}{k_B \ln \left(\frac{1-n_{\text{HS}}}{n_{\text{HS}}} \right) + k_B \ln \left(\frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{BS}}} \right)} \tag{I.38}$$

L'analogie avec les modèles thermodynamiques devient évidente, le terme d'interaction Γ du modèle de Slichter et Drickamer trouve son équivalent dans le modèle de type Ising en champ moyen où la coopérativité est décrite par la force des interactions J entre molécules et le nombre de paires de molécules interagissantes q . Il est assez facile d'en déduire la température de transition tel que :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta}{k_B \ln \left(\frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{BS}}} \right)} \tag{I.39}$$

Par ailleurs, de la même manière que dans le modèle d'Ising magnétique, le modèle à «champ nul» ($\Delta_{\text{eff}} = 0$) présente une transition du second ordre à une température $T_C = qJ/k_B$. En dessous de cette température, la phase est ordonnée tandis qu'au dessus, la phase est désordonnée.

Comme dans l'approche thermodynamique, trois comportements vont pouvoir être observés :

- Quand $T_{1/2} < T_C$, il s'agit d'une transition du premier ordre avec la présence d'un cycle d'hystérésis.
- Quand $T_{1/2} = T_C$, il s'agit d'une transition abrupte sans présence d'hystérésis.
- Quand $T_{1/2} > T_C$, il s'agit d'une conversion de spin.

Ces trois comportements sont parfaitement décrit par la spinodale⁸, déterminée comme

8. Tandis que la courbe binodale représente les points de coexistence associés à un état d'équilibre

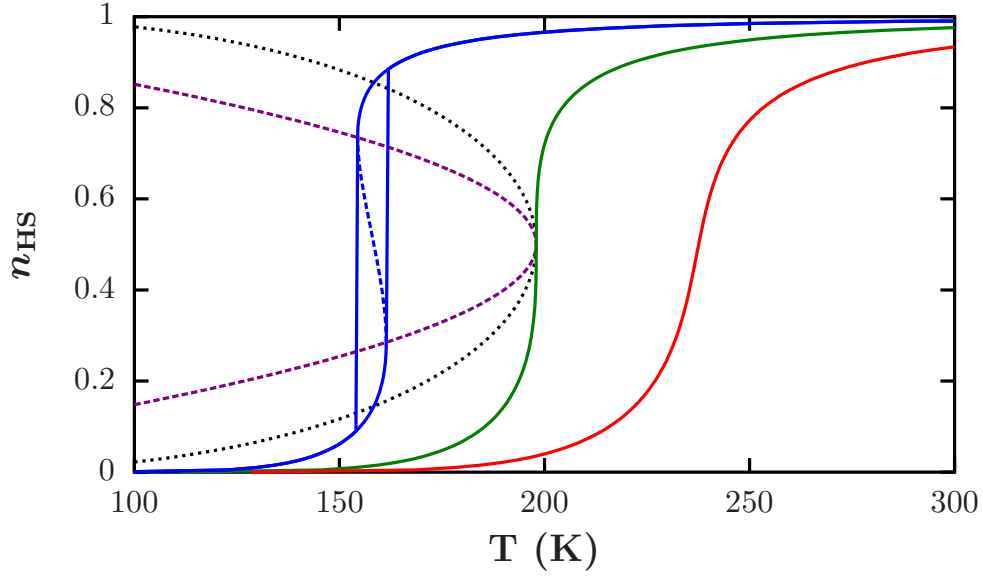


FIGURE I.11 – Fraction HS en fonction de la température pour trois températures de transition différentes avec un même terme d'interaction $2qJ = 3291 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et donc une même température $T_C = 198 \text{ K}$. Dans le cas où $T_{1/2} < T_C$, il y a une transition du premier ordre avec la présence d'un cycle d'hystérésis (courbe bleu), dans le cas où $T_{1/2} = T_C$, il y a une transition abrupte (courbe verte) tandis que dans le cas où $T_{1/2} > T_C$, il s'agit d'une conversion de spin. La courbe noire en pointillé représente le modèle à « champ nul » tandis que la courbe violette en tiret représente la spinodale.

la dérivée seconde de l'énergie libre et qui décrit la limite d'instabilité :

$$T = \frac{4qJ}{k_B} n_{\text{HS}} (1 - n_{\text{HS}}) \quad (\text{I.40})$$

d) Extension du modèle de type Ising

Les modèles de type Ising ont l'avantage de donner une description microscopique des phénomènes collectifs qui apparaissent dans les matériaux à transition de spin. Cependant le terme de couplage J ne suffit pas à rendre compte des interactions à la fois à courte portée et à longue portée⁹. Pour répondre à cette problématique, les modèles de types Ising ont été modifiés pour prendre en compte les interactions longues portées. Les Hamiltoniens associés adoptent la forme suivante [55] :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}} \sum_i \sigma_i + G(\langle \sigma \rangle) \sum_i \sigma_i \quad (\text{I.41})$$

d'énergie minimum, la courbe spinodale est associée aux points d'inflexion entre les points d'équilibres stables et instables, c'est-à-dire telle que la dérivée seconde de l'énergie libre est nulle. Au point critique, défini par T_C , les deux courbes se superposent du fait de la disparition de la bistabilité.

9. Dans le cas du modèle d'Ising résolu numériquement de manière exacte, le terme J n'est représentatif que des interactions courtes portées. En revanche, dans le cas d'une résolution en champ moyen, ce n'est plus le cas.

où $G(\langle\sigma\rangle)$ est le terme d'interaction à longue portée dépendant de la valeur moyenne des spins fictifs. Ces modèles ont l'intérêt qu'ils permettent d'observer des compétitions entre les interactions courtes et longues portées tel qu'une interaction à courte portée qui favorise les paires HS-BS et une interaction à longue portée qui favorise les paires HS-HS et BS-BS. Cela permet, entre autre, de reproduire les transitions en deux étapes [56] et de jouer sur la forme du cycle d'hystérésis [57].

I.3.3.2 Les modèles «électron-réseau» ou «spin-phonon»

Les modèles de type «spin-phonon» ont été introduits dans les années 2000. Ils se basent sur une approche microscopique similaire à celle des modèles de type Ising mais en tenant compte des degrés de liberté du réseau. L'Hamiltonien est le même que celui de l'équation I.28 à l'exception du terme de couplage $-J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j$ qui est remplacé par un potentiel de paire élastique dépendant de l'état de spin.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{inter}} &= \sum_{\langle i,j \rangle} V_{\text{el}}(\sigma_i, \sigma_j, r_{ij}) \\ &= \sum_{\langle i,j \rangle} A(r_{ij}) + h(r_{ij})(\sigma_i + \sigma_j) + J(r_{ij})\sigma_i\sigma_j \end{aligned} \quad (\text{I.42})$$

avec :

$$\begin{aligned} A(r_{ij}) &= \frac{v_{\text{HH}}(r_{ij}) + 2v_{\text{HB}}(r_{ij}) + v_{\text{BB}}(r_{ij})}{4} \\ h(r_{ij}) &= \frac{v_{\text{HH}}(r_{ij}) - v_{\text{BB}}(r_{ij})}{4} \\ J(r_{ij}) &= \frac{v_{\text{HH}}(r_{ij}) + v_{\text{BB}}(r_{ij}) - 2v_{\text{HB}}(r_{ij})}{4} \end{aligned} \quad (\text{I.43})$$

où $v_{\text{HH}}(r_{ij})$, $v_{\text{BB}}(r_{ij})$ et $v_{\text{HB}}(r_{ij})$ sont les potentiels élastiques respectivement des paires de molécules HS-HS, BS-BS et HS-BS. $A(r_{ij})$ est un terme purement élastique, $h(r_{ij})$, une contribution du réseau à la différence d'énergie entre les deux états de spin et $J(r_{ij})$ un terme de couplage. On retrouve l'énergie d'interaction W_{ij} du modèle d'Ising (équation I.27) à la différence de la dépendance locale d'origine élastique des coefficients du développement.

Dans le cas général, les potentiels élastiques sont définis isotropes et sont associés à une distance d'équilibre et une profondeur de puits différentes en fonction de l'état de spin de la paire de molécules considérée (voir figure I.12). Cependant, dans un but de simplification, il a parfois été fait le choix de ne jouer que sur les distances d'équilibre [58, 59].

Ce modèle fut d'abord résolu exactement par Nasser dans le cas 1D pour des potentiels harmoniques à l'aide de la méthode variationnelle [60, 61] puis par Boukheddaden *et al.* dans l'approximation haute température [62]. Par la suite, ce modèle fut résolu numéri-

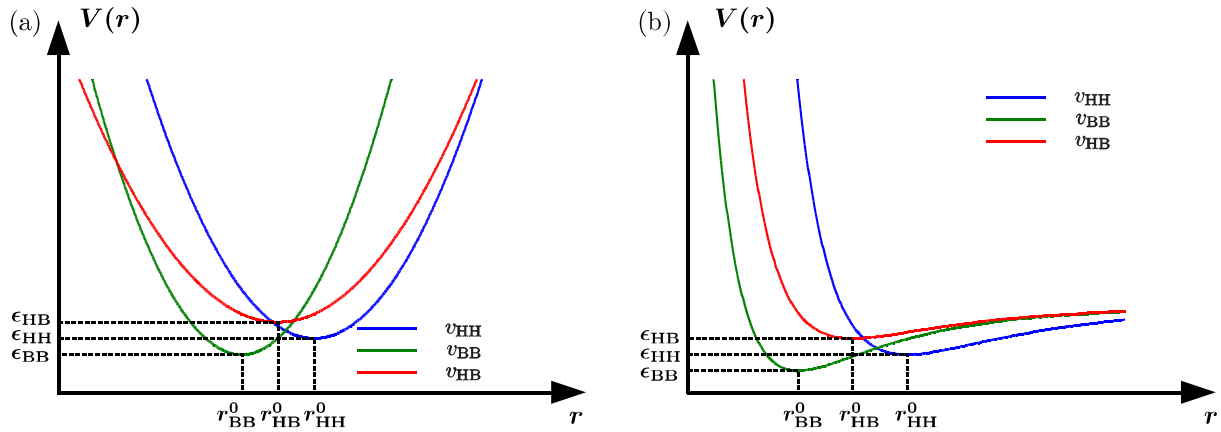


FIGURE I.12 – Représentation des potentiels de paires élastiques en fonction de l'état de spin des molécules composant la paire dans le cas d'un potentiel harmonique (a) et dans le cas d'un potentiel Lennard-Jones 12-6 (b).

quement à l'aide de simulations Monte Carlo permettant ainsi de simuler les transitions induites par la pression [58]. Afin de reproduire les clichés de diffraction de rayon X, des interactions intermoléculaires anharmoniques de type Lennard-Jones furent introduites dans le but de simuler la dilatation thermique qui peut être différente dans les deux états de spin [63].

Ces modèles permettent l'étude de la cinétique de transition à travers l'observation de la propagation des parois de domaine [64, 65]. Entre autre, il est possible de suivre l'évolution des contraintes et des déformations dans le réseau au cours de la transition [66, 67].

L'ensemble de ces modèles forme une base solide pour notre étude des effets de taille finie. Il faut cependant rester prudent dans leur adaptation car certaines approximations pertinentes dans la limite thermodynamique ne le sont plus à l'échelle nanométrique.

I.4 La transition de spin à l'échelle nanométrique

Le premier composé à transition de spin affichant une température de transition autour de l'ambiante avec la présence d'un effet mémoire fut réalisée au sein de l'équipe d'Olivier Kahn [68] en 1993. Par la suite, les premiers travaux allant dans le sens d'un développement de dispositifs de stockage de l'information furent réalisés [69]. La nécessité de réduire la taille des objets à transition de spin se fit alors grandissante et des efforts considérables furent déployés ces 15 dernières années dans l'objectif d'atteindre l'échelle du nanomètre [70]. Aujourd'hui, les nano-objets obtenus sont très divers [71] : couches minces, nanoparticules de différentes formes telles que les bâtonnets, sphères, cubes etc. Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur les nanoparticules de forme cubique. Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'au fur à mesure, de nouvelles idées d'applications à

l'échelle nanométrique ont émergé tels que les dispositifs optiques [72], électriques [73] et mécaniques (actuation) [74].

Dans cette section, nous faisons un historique de la synthèse des nano-particules et des premières observations associées à l'évolution des propriétés physiques avec la réduction de la taille. Il sera présenté les modèles permettant de les décrire et finalement nous discuterons des phénomènes physiques pouvant intervenir à l'échelle nanométrique et modifier les propriétés du matériau.

I.4.1 Observations expérimentales

I.4.1.1 Les différents composés à transition de spin

Il est possible de regrouper les matériaux à transition de spin en deux familles : les complexes moléculaires et les réseaux de coordination. Les complexes moléculaires sont constitués d'un ensemble de molécules bien distinctes interagissant les unes avec les autres par le biais d'interactions faibles telles que des liaisons hydrogènes ou π - π stacking (en présence de cycles aromatiques). En revanche, les réseaux de coordination ne peuvent pas rigoureusement être considérés comme un ensemble de molécules. Ils forment un réseau cristallin dont les atomes sont reliés par des liaisons covalentes. Par simplicité, nous utiliserons parfois le terme «molécule» pour parler du motif de la maille primitive, dont fait partie l'octaèdre où se produit la transition de spin. Ces réseaux de coordination peuvent être unidimensionnelles (cas des chaînes), bidimensionnelles ou tridimensionnelles. Dans le cas des chaînes de coordination, celles-ci sont capable d'interagir les unes avec les autres par des liaisons plus faibles et possèdent un certain ordre cristallographique.

La majorité des synthèses de nanoparticules à transition de spin concerne deux familles principales de composés : les complexes Fe(II)-triazole qui sont des réseaux de coordination 1D et les clathrates de Hofmann qui sont des réseaux de coordination 3D [70]. On trouve cependant quelques cas de complexes moléculaires [75, 76].

I.4.1.2 La famille des Fe(II)-triazole

Les premières synthèses de nanoparticules à transition de spin furent réalisées par Létard *et al.* en 2004 sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ à l'aide de la technique des micelles inverses [77, 78]. Les auteurs observent alors la présence d'un cycle d'hystérésis thermo-induit dans des nanoparticules d'environ 70 nm. En 2007, des nanoparticules d'environ 15 nm du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont synthétisées par Coronado *et al.* [79]. Les auteurs observent la présence d'un cycle d'hystérésis de 43 K de large. Par la suite, en 2010, ils réussissent à synthétiser des nanoparticules de 6 nm [80]. A nouveau, la présence d'un cycle d'hystérésis est observée mais d'une largeur sensiblement inférieure (29 K). De plus, la transition est incomplète avec l'apparition d'une fraction HS résiduelle de 33% à basse

température. De manière plus récente, en 2015, une nouvelle étude en taille est réalisée [81] pour ces mêmes composés montrant, pour des nanoparticules sphériques, les mêmes effets jusqu'à une taille de 4 nm (voir figure I.13(b)). Cependant, une controverse sur la synthèse de ces objets a récemment été publiée [82]. Les auteurs affirment que la méthode de synthèse utilisée ne permettrait d'obtenir que des nano-bâtonnets d'une longueur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour un diamètre pouvant atteindre l'ordre du nanomètre. Cependant, d'autres travaux, tels que ceux de Durand *et al.* [83], montrent la présence d'un cycle d'hystérésis pour des nanoparticules de 3 – 4 nm synthétisées dans des pores de silice.

En parallèle, l'équipe de Létard montre la perte progressive du cycle d'hystérésis avec la réduction de la taille dans le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ [84, 85] (voir figure I.13(a)) tandis notre équipe réalise des mesures d'absorption d'UV-visible révélant une transition abrupte avec la présence d'un cycle d'hystérésis dans des nanoparticules de 10 nm de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tos})_2$ [86] mais une disparition de l'effet mémoire pour des particules de 3-4 nm [87–89]. Finalement, des nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ (hptrz = 4-heptyl-1,2,4-triazole, Ts = para-toluenesulfonyl) ont pu être synthétisées en milieu homogène [90], c'est-à-dire, sans l'utilisation de surfactant nécessaire à la technique des micelles inverses.

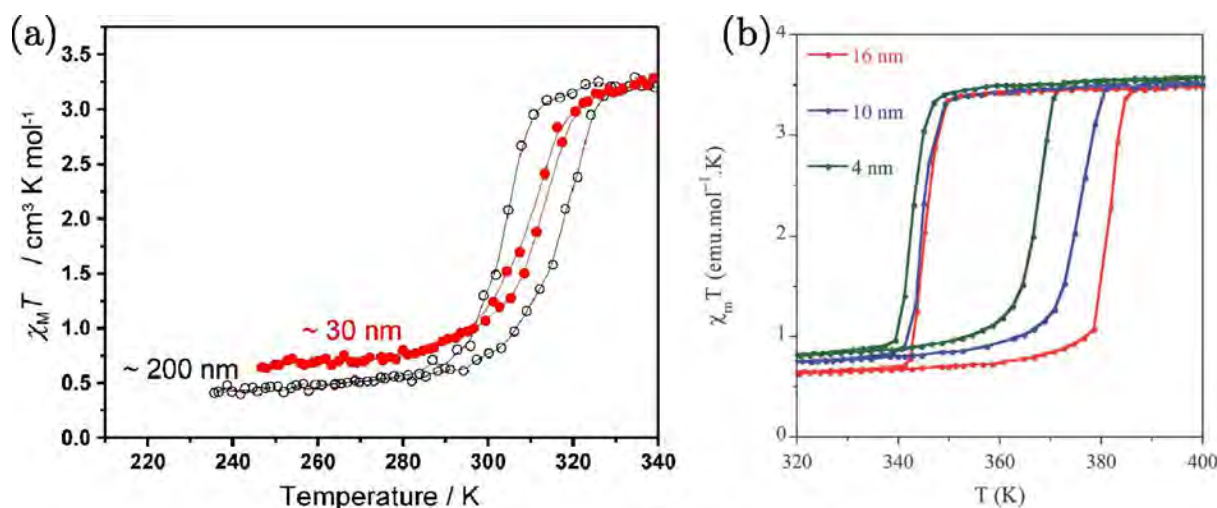


FIGURE I.13 – Évolution du produit de la susceptibilité magnétique avec la température χT en fonction de la température pour différentes tailles de nano-particules. (a) Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$, une perte du cycle d'hystérésis est observée avec la réduction de la taille sans changement significatif de la température de transition [84]. (b) Dans le cas du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, l'effet mémoire reste présent jusqu'à 4 nm malgré une diminution de la largeur du cycle d'hystérésis. Une diminution de la température de transition dans le mode de chauffage est observée [79].

I.4.1.3 La famille des clathrates de Hofmann

En 2008, la synthèse de nanoparticules de la famille des clathrates de Hofmann pour différentes tailles est réalisée par trois groupes à travers différentes approches chimiques. D'une part, les équipes de Real et Mallah utilisent la technique des micelles inverses [91, 92]. L'étude des propriétés magnétiques des nanoparticules associées révèle alors la présence d'une transition de spin thermo-induite très différente du composé massif. En effet, une diminution de la température de transition, une perte progressive de l'effet mémoire mais également l'apparition d'une fraction résiduelle HS croissante dans la phase basse température apparaissent lors de la réduction de la taille (voir figure I.14(a)). Du fait d'un rapport surface sur volume proche de la fraction résiduelle HS à basse température, il est fait l'hypothèse que celle-ci pourrait être localisée en surface. D'autre part, la synthèse de nanoparticules dans une matrice polymérique de chitosan est réalisée par Larionova *et al.* [93]. Les pores de chitosan permettent la croissance de nanoparticules d'environ 4 nm avec une faible distribution de taille. Les auteurs observent une transition de spin très incomplète, avec moins d'un tiers de centres actifs, ainsi que la présence d'un cycle d'hystérésis d'une largeur de quelques Kelvin (voir figure I.14(b)). La spectroscopie Mössbauer révèle qu'en plus d'une fraction résiduelle HS de 34% à basse température, il y a une fraction résiduelle BS de 38 % à haute température. Ces observations seront aussi rapportées par Peng *et al.* [94].

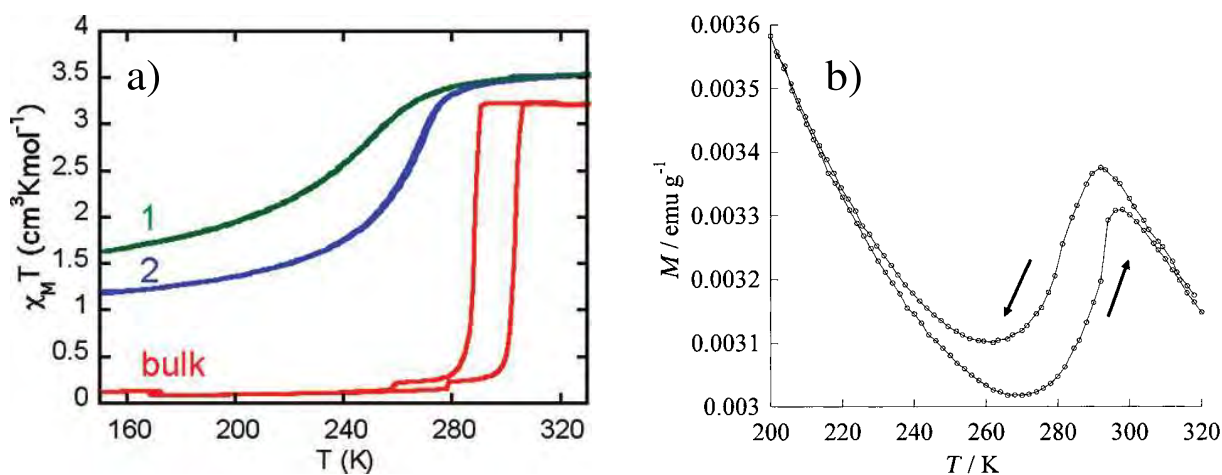


FIGURE I.14 – (a) χT en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$. Il est possible d'observer un effet mémoire pour le matériau massif (bulk). Il y a une perte du cycle d'hystérésis, une baisse de la température de transition et l'apparition d'une fraction résiduelle HS à basse température avec la réduction de la taille (courbe 1 : 7 nm ; courbe 2 : 14 nm) [92]. (b) Aimantation en fonction de la température pour un ensemble de nanoparticules de 3-4 nm dans une matrice de chitosan (bio-polymère) du composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$. Un cycle d'hystérésis est observé dans ce cas [93].

I.4.1.4 Les complexes moléculaires

Il n'existe que peu de nanoparticules de complexes moléculaires à transition de spin synthétisées et encore moins d'études en taille. Il est possible de citer l'étude réalisée par Tissot *et al.* en 2012 où une gamme de taille de particules du composé $[\text{Fe(III)}(3\text{-MeO-SalEen})_2]\text{PF}_6$ allant de $7.5\ \mu\text{m}$ à $18\ \text{nm}$ a été synthétisée et étudiée [95]. Les particules de $7.5\ \mu\text{m}$ présentent une transition abrupte avec la présence d'un faible hystérésis. Avec la réduction de la taille, il y a une perte de l'effet mémoire et une transition de plus en plus graduelle. Cependant, quelle que soit la taille, aucune fraction résiduelle HS n'est observée à basse température (voir figure I.15(a)). Récemment, des observations similaires ont été faites pour le composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (voir figure I.15(b)).

En comparaison avec certains composés de la famille des triazoles qui peuvent conserver leurs propriétés jusqu'à quelques nanomètres, les complexes moléculaires comme les clathrates de Hofmann montrent un changement bien plus important de leurs propriétés physiques avec la réduction de la taille. En revanche, contrairement aux clathrates de Hofmann, les complexes moléculaires semblent généralement conserver une transition complète et une température d'équilibre quasi-constante.

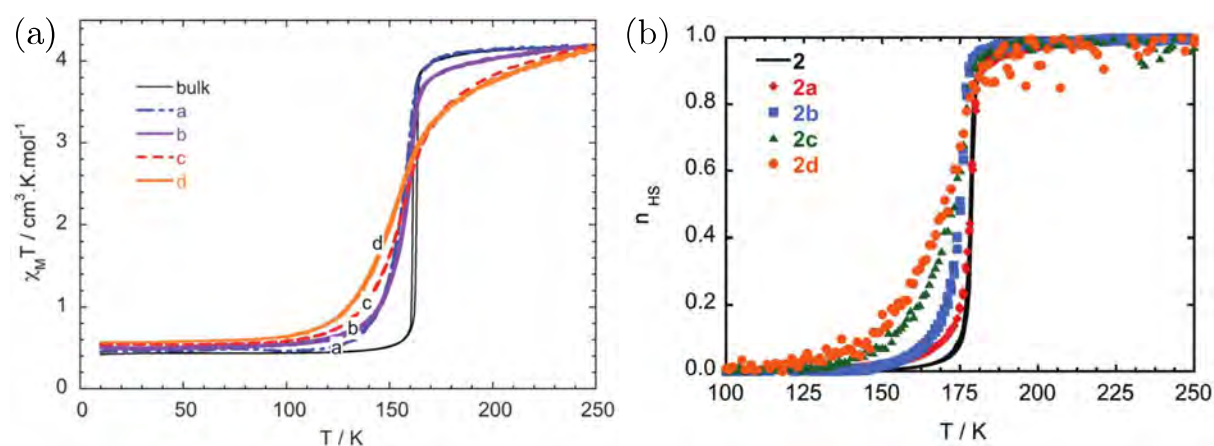


FIGURE I.15 – (a) Évolution du produit de la susceptibilité magnétique et de la température en fonction de la température pour le composé moléculaire $[\text{Fe(III)}(3\text{-MeO-SalEen})_2]\text{PF}_6$ pour différentes tailles de particules (a : $7,5\ \mu\text{m}$; b : $3,5\ \mu\text{m}$; c : $1\ \mu\text{m}$; d : $18\ \text{nm}$) [95]. (b) Courbes de transition extraites des mesures magnétiques du composé $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ pour des particules de $20(4)\ \text{nm}$ (**2d**), $29(5)\ \text{nm}$ (**2c**), $[650(260)]^2 \times 175(80)\ \text{nm}^3$ (**2b**), $[1,4(0,4)]^2 \times 0,35(0,14)\ \mu\text{m}^3$ (**2a**) et l'échantillon polycristallin pure (**2**). Dans les deux cas, une transition abrupte est observée pour les plus grandes tailles. Avec la réduction de la taille, la transition devient de plus en plus graduelle. Cependant, elle reste complète et sans changement significatif de la température de transition.

I.4.1.5 Les premières hypothèses

La première hypothèse faite pour expliquer la perte le cycle d'hystérésis est une diminution de la coopérativité due à un défaut de liaisons en surface. En effet, à l'échelle nanométrique, les centres métalliques étant moins nombreux et situés majoritairement en surface, les effets collectifs dues aux interactions élastiques longues portées devraient être plus faibles. La conséquence devrait être une perte de l'effet mémoire ou du moins une importante diminution de la largeur du cycle. Cependant, les observations expérimentales montrent quelques cas en contradiction.

Un autre ingrédient essentiel semble être la dimensionnalité et la nature des liaisons. Par exemple, dans le cas des réseaux de coordination unidimensionnels, la force des interactions entre centres métalliques au sein de la chaîne est supérieure aux interactions entre chaînes. Le coût énergétique associé à la création de surface devient fortement anisotrope et mène à la formation de bâtonnets. De même, contrairement aux complexes moléculaires que l'on peut considérer comme des objets bien distincts interagissant les uns avec les autres, il a été observé que les clathrates de Hofmann sont beaucoup plus sensible à la réduction de taille. On peut s'attendre à ce que le coût énergétique de la création de surface dans les complexes moléculaires soient bien inférieurs à celui dans les réseaux de coordination. En effet, de manière générale, dans ces composés, les interactions entre molécules sont faibles en comparaisons des interactions entre centres métalliques dans les réseaux de coordination. Ces derniers sont composés de motifs élémentaires qui se reproduisent périodiquement pour former un réseau. La création de surface implique de couper en surface une partie de ce motif. On peut donc s'attendre à des effets de relaxation beaucoup plus importants et à la création de nouvelles liaisons en surface. De la même manière, la nature chimique des composés ainsi que les conditions de synthèse devraient également jouer un rôle et peuvent expliquer les disparités de comportements au sein d'une même famille.

Ces disparités peuvent également être expliquées par un autre paramètre : l'environnement. En effet, en fonction de la taille, la synthèse des nano-objets nécessite parfois un environnement particulier (pores de chitosan, de silice, micelles). Dans d'autres cas, la nature chimique de la matrice découle des conditions de synthèse. Ces effets de matrice (et donc d'interface) complexifient l'analyse des données, rendant difficile l'étude isolée des mécanismes à l'origine des observations expérimentales.

I.4.1.6 Le rôle de l'environnement

Une première étude expérimentale des effets de matrice fut réalisée en 2011 par Raza *et al.* [96]. En réalisant une synthèse en deux étapes, les auteurs préparèrent des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ dans différentes matrices d'épaisseurs variables. Les courbes de transition mettent en évidence un changement considérable des propriétés de

transition en fonction de la nature chimique de la matrice et de son épaisseur (voir figure I.16(a)). Les auteurs interprètent ces résultats comme la conséquence d'interactions entre particules à travers l'environnement. Ces effets ont également été mis en évidence par Tissot *et al.* [97] puis par Tanasa *et al.* [98] (voir figure I.16(b)) où les propriétés de la transition de spin semblent être modifiées par les propriétés visco-élastiques et chimiques des différentes matrices même pour des particules de taille micrométrique. Ces travaux montrent l'importance de l'interface et en particulier des interactions d'origine élastique entre la particule et la matrice qui l'entoure.

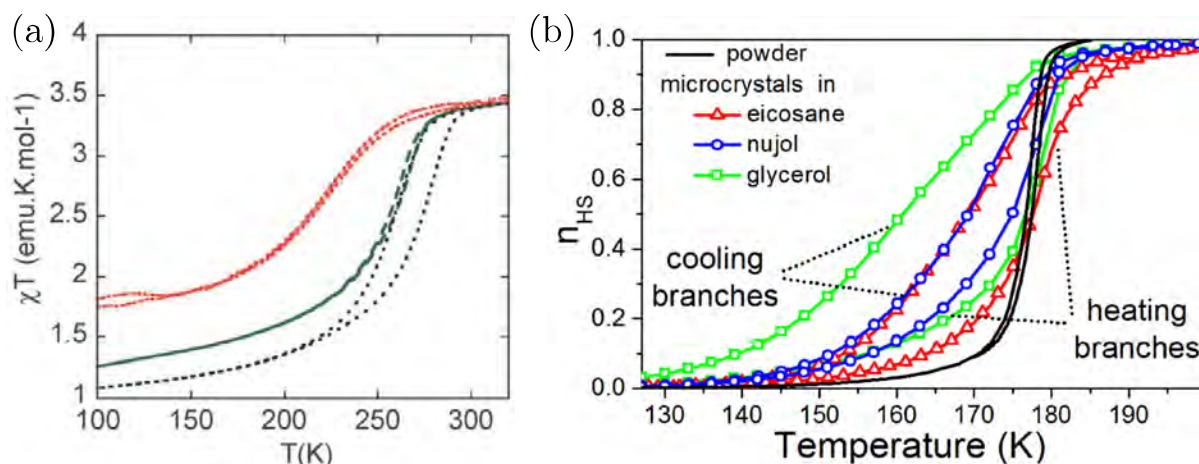


FIGURE I.16 – (a) χT en fonction de la température pour des nanoparticules d'environ 10 nm, du composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$, enrobées dans différentes matrices : une matrice de calix8 ($\text{C}_{192}\text{H}_{264}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_8$) de 2 nm (courbe verte), une matrice de silice de 2 nm (courbe noire) et une matrice de silice de 4.5 nm (courbe rouge) [96]. (b) Courbes de transition de microparticules de $[\text{Fe}(\text{phen})_2](\text{NCS})_2$ pour des microparticules de taille $(1600 \pm 600) \times (1600 \pm 600) \times (300 \pm 200) \text{ nm}^3$ dans différents environnements [98].

Ce n'est que récemment, en 2014, que la synthèse de nanoparticules de taille bien contrôlée dans un même environnement a été réalisée [94]. Ces nanoparticules ont été obtenues pour le composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ et pour des tailles allant de 2 nm à 100 nm. Elles feront l'objet d'une étude approfondie dans cette thèse.

I.4.2 Les mécanismes à l'origine des effets de taille

I.4.2.1 Le défaut de coordination

Comme dit précédemment, la première hypothèse qui fut faite est celle d'une diminution du nombre de centres actifs due aux liaisons pendantes en surface. Les premières études théoriques de la dépendance en taille des propriétés des matériaux à transition de spin furent réalisées à l'aide des modèles de type Ising. Ainsi en 2005, Kawamoto et Abe étudient l'effet de taille par simulations Monte Carlo sur des particules cubiques et sphériques [99] (voir figure I.17(a)). Ils en déduisent, à travers l'évolution de la largeur du cycle

d'hystérésis, que la coopérativité dépend non seulement de la taille mais également de la forme des nano-objets. Cependant, pour les deux formes étudiées, une perte progressive de l'effet mémoire est observée avec la réduction de la taille. En 2011, en se basant sur l'hypothèse d'une fraction résiduelle HS localisée en surface, Muraoka *et al.* reprend le modèle de type Ising et fixe l'état de spin en surface [100]. En plus de reproduire les transitions incomplètes observées expérimentalement, la fraction résiduelle accentue la perte de l'effet mémoire. Par ailleurs, les auteurs montrent un décalage de la température de transition qui correspond à une stabilisation de l'état HS. Par la suite, ces observations sont reproduites à l'aide des modèles spin-phonons [101, 102] et à l'aide des modèles de type Ising intégrant un terme d'interaction à longue portée [103, 104].

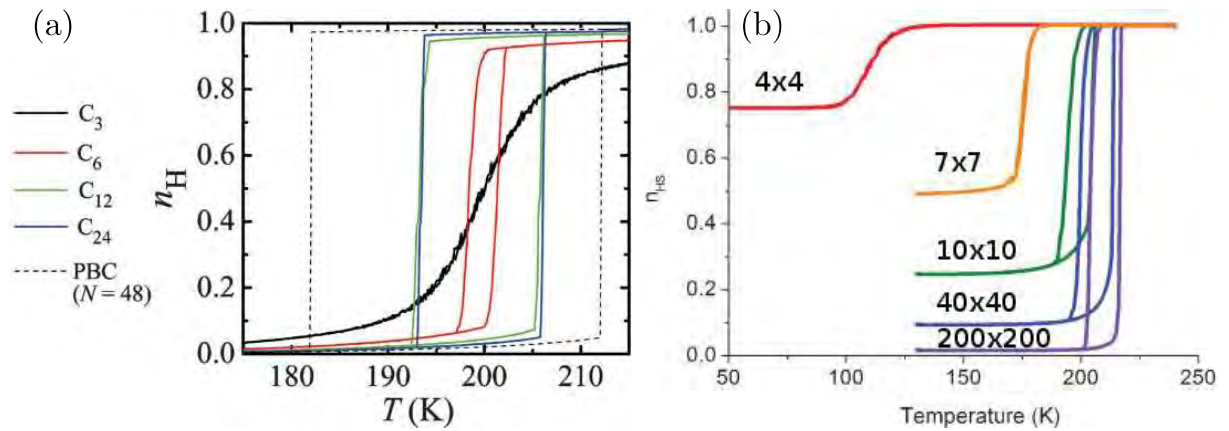


FIGURE I.17 – (a) Courbes de transition dans le cas du modèle de type Ising à deux niveaux obtenues par simulation Monte Carlo pour des particules cubiques de différentes tailles désignées par C_X où X est le nombre de sites sur une arête [99]. La courbe noire en pointillé représente le cas des conditions aux bords périodiques. (b) Courbes de transition, obtenues par simulation Monte Carlo, avec l'état de spin des molécules de surface fixé en HS [100].

I.4.2.2 Les effets de matrice

Dans le même temps, des études sont réalisées pour déterminer le rôle des matrices sur les propriétés de la transition de spin. En 2011, dans le cadre d'un modèle mécano-élastique¹⁰, Stoleriu *et al.* assimilent les matrices à des sites rigides interagissant avec la particule à travers des ressorts [105]. Les auteurs montrent que la présence d'un environnement peut provoquer des transitions incomplètes et le décalage de la température de transition. En 2012, le même modèle est utilisé pour expliquer les effets de matrice observés expérimentalement [97]. Dans les deux cas, il est fait mention d'une pression négative favorisant l'état HS avec la réduction de la taille. Cet effet est amplifié par la

¹⁰. Il s'agit d'une variante du modèle spin-phonon qui diffère principalement par sa méthode de résolution.

présence de la matrice qui induit une force de tension quand le volume de la particule diminue suite à la transition de l'état HS vers l'état BS. En parallèle, un autre modèle de type Ising avec un terme à longue portée reproduit les mêmes résultats [106]. L'interaction avec l'environnement est prise en compte par un terme de couplage courte portée entre les molécules de surface et une matrice assimilée à des sites dans l'état HS. Quand le terme de couplage est suffisamment fort, les molécules en surface se retrouvent bloquées dans l'état HS.

Plus récemment, à l'aide du modèle spin-phonon, des études de systèmes cœur-coquilles ont été réalisées. En 2013, des simulations Monte Carlo sur des réseaux carrés où les molécules de la coquille sont bloquées dans l'état HS sont réalisées par Oubouchou *et al.* [107]. L'influence de l'épaisseur de la coquille est étudiée à travers une cartographie de la déformation locale. Une augmentation de l'épaisseur de la coquille entraîne une diminution de la température de transition. Par ailleurs, les auteurs observent des effets cinétiques très importants à l'échelle nanométrique qui ouvrent la question sur le caractère quasi-statique des changements de phases dans les nano-objets à transition de spin. En 2014, Slimani *et al.* montrent qu'une augmentation de la force des interactions entre la matrice et la particule peut provoquer le maintien ou la réouverture du cycle d'hystérésis à l'échelle nanométrique [101]. La même année, Félix *et al.* montre qu'il est possible de contrôler la stabilité des phases en jouant sur les paramètres de maille de la coquille et du cœur et donc sur l'énergie élastique d'interface [108]. Ces résultats récents feront l'objet d'analyses et de comparaisons dans la suite de cette thèse.

I.4.2.3 Le modèle nanothermodynamique

a) Non extensivité et quantités en excès

Que cela soit le défaut de coordination, l'interface entre une particule et sa matrice ou une modification chimique des surfaces, les différentes contributions à l'énergie due à la présence de surfaces peuvent être associées à une quantité en excès : l'énergie de surface. Dans ce contexte là, un modèle thermodynamique a été mis en place pour prendre en compte la présence des surfaces et leurs conséquences sur la transition de spin.

La thermodynamique axiomatique a été développée sur la base des variables extensives et intensives. Ainsi l'énergie interne totale U d'un système de N particules et de volume V peut être exprimée :

$$U = u_V V = U_N N \quad (\text{I.44})$$

avec respectivement u_V et u_N l'énergie interne par unité de volume et l'énergie interne par particule.

Cette vision n'est valable que dans la limite thermodynamique où la surface est négligeable devant le volume. La considération d'un système de taille finie dont les surfaces

ne peuvent plus être négligées entraîne la perte de cette extensivité. Les conséquences de la perte d'extensivité sur la transition de spin a fait l'objet d'une étude à l'aide d'un modèle spin-phonon en 2014 [102]. C'est Gibbs qui introduisit pour la première fois un terme d'énergie de surface additionnel prenant en compte explicitement la présence de surfaces. Par la suite, diverses approches prirent en compte ces excès d'énergie [109, 110]. De manière générale, il est toujours possible de définir une quantité en excès $\Delta\Psi$ d'une quantité Ψ due à la présence de surfaces tel que :

$$\Delta\Psi = \Psi(L) - \Psi(\infty) \quad (\text{I.45})$$

où $\Psi(L)$ et $\Psi(\infty)$ sont respectivement la valeur de la quantité Ψ d'un système de taille L et d'un système infini.

b) Énergie de surface

Dans le modèle nano-thermodynamique appliqué à la transition de spin par Félix *et al.* [111], il est considéré un système cœur-coquille composés de $N = N^c + N^s$ molécules. N^c est le nombre de molécules dans le cœur et N^s , le nombre de molécules dans la coquille qui correspond ici à la surface. La proportion de molécules en surface est définie par la profondeur de la surface λ (correspondant dans ce cas à la première couche de molécules) définie par l'aire A_0 et le volume V_0 d'une molécule telle que $\lambda = V_0/A_0$ et par le rapport surface-volume A/V . Dans le cas d'une sphère, ce dernier s'écrit :

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} \quad (\text{I.46})$$

Le nombre de molécules en surface et dans le cœur s'écrit alors :

$$N_s = N \frac{3V_0}{rA_0} = N\alpha_s \quad (\text{I.47})$$

$$N_c = N \left(1 - \frac{3V_0}{rA_0}\right) = N\alpha_c \quad (\text{I.48})$$

La fraction HS totale est évaluée en fonction de la fraction HS en surface et dans le cœur $n_{\text{HS}} = N_{\text{HS}}/N = n_{\text{HS}}^s\alpha_s + n_{\text{HS}}^c\alpha_c$ où $n_{\text{HS}}^s = N_{\text{HS}}^s/N^s$ et $n_{\text{HS}}^c = N_{\text{HS}}^c/N^c$. Une énergie de surface γA est définie tel que :

$$\gamma A = U(L) - U(\infty) \quad (\text{I.49})$$

avec γ l'énergie surfacique ou densité surfacique d'énergie. L'énergie de surface est dépendant de l'état de spin de la surface et peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned}\gamma A &= \gamma_{BS} A + n_{HS}^s (\gamma_{HS} - \gamma_{BS}) A \\ &= n_{HS}^s \gamma_{HS} A + (1 - n_{HS}^s) \gamma_{BS} A\end{aligned}\tag{I.50}$$

Il est fait l'approximation que l'aire ne change pas avec la transition de spin. Cela revient à considérer une énergie surfacique effectif reliée à l'énergie surfacique réelle par $\gamma_{BS} = \gamma_{BS}^{\text{réel}} A_{BS} / A$.

c) Entropie de mélange et terme d'interaction

La fraction HS n'étant pas la même en surface que dans le cœur de la particule, il est nécessaire de réécrire l'entropie de mélange :

$$S_{\text{mél}} = S_{\text{mél}}^s + S_{\text{mél}}^c\tag{I.51}$$

avec l'entropie de mélange en surface $S_{\text{mél}}^s$, et dans le cœur $S_{\text{mél}}^c$.

$$S_{\text{mél}}^s = -R [n_{HS}^s \ln(n_{HS}^s) + (1 - n_{HS}^s) \ln(1 - n_{HS}^s)]\tag{I.52}$$

$$S_{\text{mél}}^c = -R [n_{HS}^c \ln(n_{HS}^c) + (1 - n_{HS}^c) \ln(1 - n_{HS}^c)]\tag{I.53}$$

Une dernière modification par rapport au modèle thermodynamique de Slichter et Driekamer est la prise en compte de la variation du module d'élasticité durant la transition de spin. L'équation I.23 montre que le terme d'interaction est proportionnel au module élastique isostatique $\Gamma \propto B$. Dans le modèle nano-thermodynamique, il a été considéré une interpolation linéaire du terme d'interaction en fonction de la fraction HS :

$$\Gamma = \Gamma_{BS} + n_{HS} \Delta\Gamma\tag{I.54}$$

avec $\Delta\Gamma = \Gamma_{HS} - \Gamma_{BS}$.

d) Enthalpie libre de Gibbs

En considérant ce système cœur-coquille, il est possible de réécrire l'équation I.16 comme :

$$\begin{aligned}G &= n_{HS} G_{HS} + (1 - n_{HS}) G_{BS} + \Gamma n_{HS} (1 - n_{HS}) - T(S_{\text{mél}}^c + S_{\text{mél}}^s) \\ &\quad + [n_{HS}^s \gamma_{HS} + (1 - n_{HS}^s) \gamma_{BS}] A\end{aligned}\tag{I.55}$$

La minimisation de l'énergie libre de Gibbs pour les variables n_{HS}^c et n_{HS}^s mène à un système de deux équations reliant la température et les fractions HS du cœur et de la surface :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma (1 - 2\alpha_c n_{\text{HS}}^c) + \Delta \Gamma n_{\text{HS}} (1 - n_{\text{HS}}) - 2\alpha_s \Gamma n_{\text{HS}}^s}{R \ln \left(\frac{1 - n_{\text{HS}}^c}{n_{\text{HS}}^c} \right) + \Delta S} \quad (\text{I.56})$$

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma (1 - 2\alpha_s n_{\text{HS}}^s) + \Delta \Gamma n_{\text{HS}} (1 - n_{\text{HS}}) - 2\alpha_c \Gamma n_{\text{HS}}^c + \Delta \gamma A}{R \ln \left(\frac{1 - n_{\text{HS}}^s}{n_{\text{HS}}^s} \right) + \Delta S} \quad (\text{I.57})$$

Avec $\Delta \gamma = \gamma_{\text{HS}} - \gamma_{\text{BS}}$. Une troisième équation peut être déduite à partir des deux premières. Elle permet de relier la fraction HS en surface à celle dans le cœur. Il est ensuite possible de résoudre numériquement cette équation pour en déduire les couples $n_{\text{HS}}^s/n_{\text{HS}}^c$ qui en sont solutions, puis de les injecter dans les équations précédentes pour en déduire la température à l'équilibre thermodynamique.

Il fut ainsi montré qu'en fonction de la différence d'énergie surfacique $\Delta \gamma$ entre les deux états de spin, il est possible d'abaisser ($\Delta \gamma < 0$) ou d'augmenter ($\Delta \gamma > 0$) la température de transition (voir figure I.18). De plus, si la différence est suffisamment importante, les molécules peuvent se retrouver bloquées dans un état de spin provoquant une transition de spin incomplète. Du fait de l'observation expérimentale de fractions résiduelles HS à basse température, ce modèle prédit que l'énergie de surface de l'état HS est plus faible que dans l'état BS. Cela peut être compris de manière simple, puisque l'énergie de cohésion est plus faible dans l'état HS que dans l'état BS, le coût énergétique associé à la rupture d'une liaison est plus faible dans l'état HS que dans l'état BS.

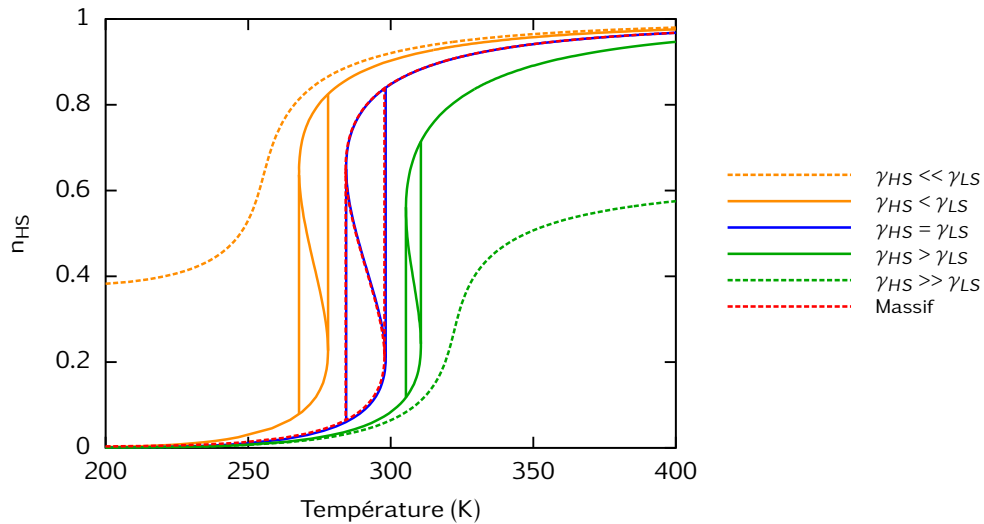


FIGURE I.18 – Courbes de transitions de spin thermo-induites calculées pour le matériau massif et des nanoparticules de 8 nm avec différentes valeurs de $\Delta \gamma = \gamma_{\text{HS}} - \gamma_{\text{BS}}$ [111]. Quand la différence d'énergie surfacique est suffisamment importante, la transition devient incomplète et l'effet mémoire disparaît.

e) Coopérativité à l'échelle nanométrique

Ce modèle décrit correctement la perte du cycle d'hystérésis, la présence d'une fraction résiduelle HS à basse température et le décalage de la température de transition. Cependant, il n'est pas capable de reproduire l'effet mémoire observé dans des nanoparticules de quelques nanomètres. Puisque la coopérativité dépend de la force des interactions entre les molécules, il est fait l'hypothèse d'une augmentation des modules élastiques mènerait à une réouverture du cycle d'hystérésis.

Pour vérifier expérimentalement cette hypothèse, des mesures de spectroscopie Mössbauer furent réalisées sur des analogues de bleu de Prusse pour déterminer la température de Debye θ_D , celle-ci étant liée à la racine carré du module élastique isostatique $\theta_D \propto \sqrt{B}$ [112]. Les analogues de bleu de Prusse choisis ($\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$) sont des réseaux de coordination 3D qui ne présentent pas de transition de spin mais qui ont une structure très proche de certains réseaux de coordination à transition de spin. Les résultats montrèrent alors une augmentation de la température de Debye avec la réduction de la taille (voir figure I.19 a)). Ces résultats expérimentaux furent injectés dans le modèle nano-thermodynamique et une réouverture du cycle d'hystérésis à l'échelle nanométrique fut observée (voir figure I.19 b)).

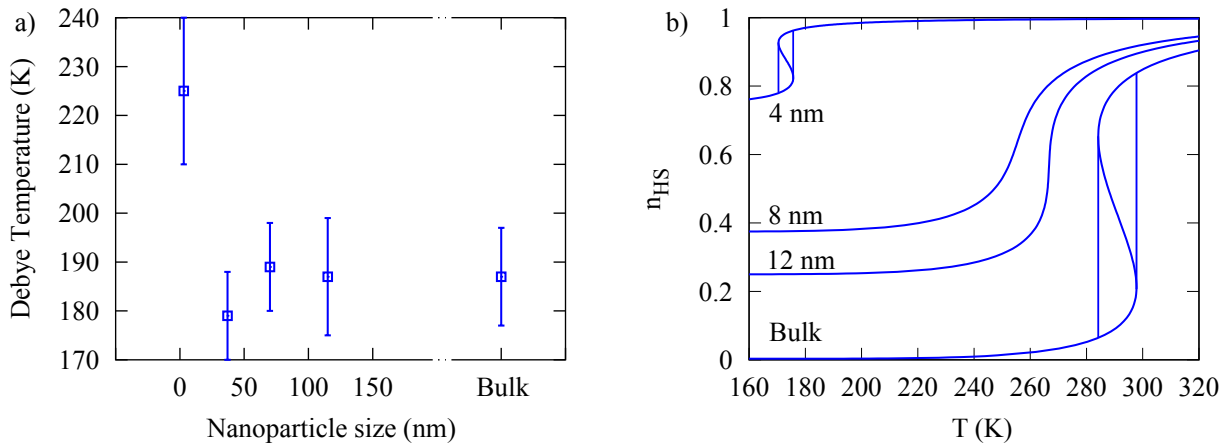


FIGURE I.19 – (a) Température de Debye mesurée par spectroscopie Mössbauer en fonction de la taille des nanoparticules $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Une augmentation d'environ 16 % de la température de Debye est observée pour les nanoparticules de 4 nm. (b) Courbes de transition de spin thermo-induites simulées pour $\gamma_{\text{BS}} \gg \gamma_{\text{HS}}$ et différentes tailles de nanoparticules. L'évolution de la température de Debye a été pris en compte dans le terme de coopérativité par l'intermédiaire du terme d'interaction ($\Gamma \propto B \propto \theta_D^2$) [111].

Par la suite, une campagne de mesures synchrotron fut initiée dans l'équipe pour déterminer l'évolution des propriétés élastiques et vibrationnelles avec la taille à l'aide de deux techniques : la diffraction des rayons X sous haute pression, permettant d'obtenir l'évolution du volume avec la pression et ainsi le module d'élasticité isostatique et la diffusion nucléaire inélastique permettant la détermination de la densité d'états vibrationnels

et ainsi l'obtention des vitesses du son. Ces campagnes synchrotrons furent initiées dans la thèse de Gautier Félix et ont été poursuivies dans le cadre de cette thèse.

I.4.3 La réduction de la taille : vue d'ensemble

Nous avons vu que la réduction de la taille des matériaux à transition de spin conduisait parfois à une modification importante des propriétés physiques. Bien que de nombreux modèles permettent la reproduction des observations expérimentales, il est intéressant de noter que les effets de réduction de taille apparaissent dans d'autres domaines.

Dans cette section, un bilan sur l'ensemble des effets pouvant se produire à l'échelle nanométrique sera fait. Quand cela est possible, nous ferons des analogies avec d'autres transition de phase dans le but de chercher les similitudes et les différences.

I.4.3.1 Les effets de surface

Avec la réduction de la taille des objets, le rapport surface sur volume augmente. Les molécules en surface ne se trouvent pas dans le même environnement que les molécules localisées dans le cœur : il en découle des inhomogénéités spatiales. Dans le cas d'un nano-objet libre, en plus d'un défaut de voisins, c'est-à-dire, du manque de liaisons due à l'absence de molécules voisines, il se produit des phénomènes de relaxations structurales avec parfois des reconstructions locales. La présence d'une matrice participe à cette modification de l'environnement locale des molécules en surface en ajoutant des contraintes additionnelles ou au contraire en facilitant la relaxation de celles-ci.

Ces phénomènes ont des conséquences sur la stabilité des phases. Dans les matériaux à transition de spin, nous avons vu qu'il y pouvait y avoir une modification de la température de transition, l'apparition de transitions incomplètes et le passage d'une transition de premier ordre avec un cycle d'hystérésis à une conversion de spin. Nous avons vu que les propriétés élastiques revêtent une grande importance dans le phénomène de la transition de spin du fait de la différence de volumes et de modules élastiques entre les deux états de spin. De plus, il semble que l'état HS soit favorisé en surface, notamment du fait d'une plus faible énergie de surface. Cependant, derrière cette quantité se cachent de nombreuses contributions. Elles peuvent cependant être divisées en deux principales contributions :

- une contribution associée à la création de surface sans déformation¹¹ par augmentation du nombre de molécules en surface.
- une contribution, appelée contrainte de surface, associée à la création de surface par déformation pour un nombre constant de molécules en surface.

La première contribution va dépendre de la nature des interactions (liaisons) en surface, c'est-à-dire, de l'état de spin des molécules en surface. La seconde contribution va dépendre

11. C'est le cas du défaut de coordination pour une nano-particule libre indéformable.

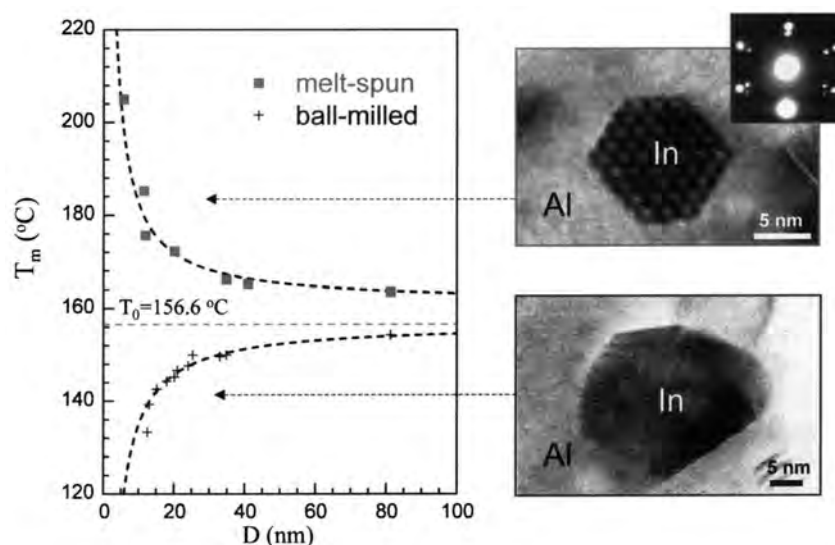


FIGURE I.20 – Variation de la température de fusion en fonction de la taille pour des nanoparticules d'indium dans une matrice d'aluminium pour deux échantillons préparés par trempe sur roue (melt-spinning) et broyeur à bille (ball-milling). La variation du point de fusion est attribuée à la cohérence de l'interface aluminium/indium. Pour le premier échantillon (en haut), l'interface formée est semi-cohérente comme il est possible de le voir sur le cliché de diffraction électronique. Une augmentation du point de fusion est observée avec la réduction de la taille. A l'opposé, dans le deuxième échantillon, l'interface est incohérente. La conséquence est une diminution du point de fusion avec la diminution de la taille [113].

de la structure du matériau (réseau de Bravais) ainsi que des contraintes extérieures agissant sur la particule et des facilités à relaxer l'énergie élastique dans les deux états de spin.

Ces effets de surface ont été observés dans d'autres transitions de phase telle que la transition solide-liquide ou la transition structurale du TiO_2 .

Dans le cas de la transition solide-liquide à l'échelle nanométrique, il fut observé que la fusion s'initiait en surface du fait du plus grand degré de liberté des atomes [115]. On peut le comprendre facilement à l'aide du critère de Lindemann¹² qui stipule qu'un solide entre en fusion quand l'amplitude de vibration $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ excède environ 10% de la distance entre les plus proches voisins. La présence de liaisons pendantes tend à augmenter l'amplitude de vibration des atomes en surface qui entreront plus facilement en fusion. La conséquence directe est une diminution de la température de fusion avec la réduction de la taille des particules [114, 116, 117]. Cependant, il a parfois été observé le phénomène inverse, où une augmentation de la température de fusion apparaît avec la réduction de la taille [113, 118].

Le mécanisme derrière cette observation est attribué au caractère cohérent de l'interface et aux propriétés physico-chimique de l'environnement. Il y a augmentation de

12. Il s'agit d'un critère semi-empirique.

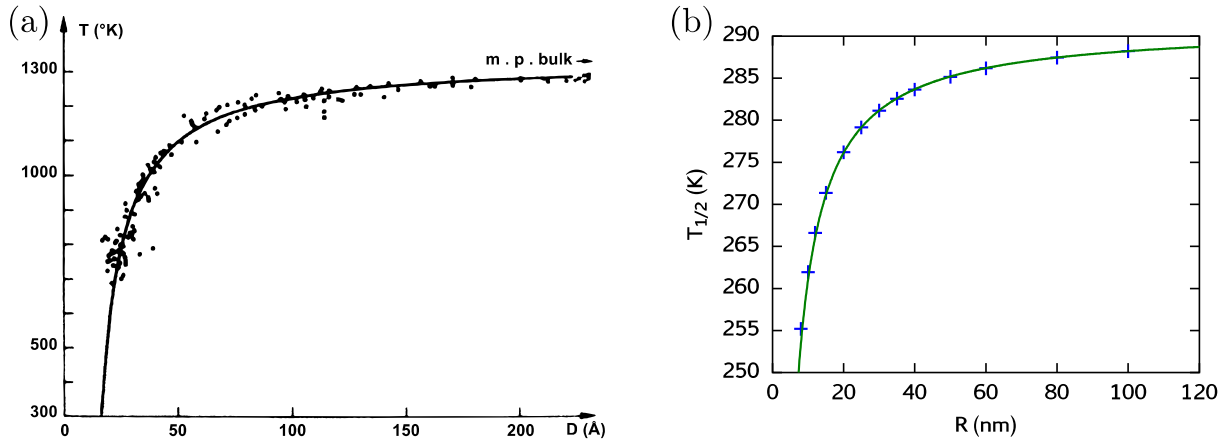


FIGURE I.21 – (a) Évolution de la température de fusion de l’or en fonction du diamètre des nanoparticules [114]. (b) Évolution de la température de transition en fonction du rayon de nanoparticules à transition de spin d’après le modèle nano-thermodynamique [111]. Dans les deux cas, l’évolution de la température est proportionnelle à l’inverse de la taille.

la température de fusion si l’interface est suffisamment cohérente (bon accord des paramètres de maille) et que la matrice a une température de fusion supérieure (voir figure I.20). Dans ces deux cas, la variation de la température de fusion semble être proportionnelle à l’inverse de la taille de l’objet, c’est-à-dire au rapport surface-sur-volume (voir figure I.21). Dans le but de reproduire ces observations, la présence des surfaces, et donc la non-extensivité du système, fut prise en compte à l’aide de la loi de Laplace [114, 119]. Il est intéressant de remarquer que le modèle nano-thermodynamique appliqué à la transition de spin prédit une évolution en taille de la température de transition analogue à la température de fusion (voir figure I.21) [111].

Dans les transitions morphologiques (solide-solide) du TiO_2 , les phénomènes de surface jouent un rôle primordiales dans la stabilité des phases. Dans les matériaux massifs, il y a trois phases structurales principales : le rutile, l’anatase et la brookite. En 2002, l’enthalpie libre a été mesurée par calorimétrie pour différentes tailles de nano-objets permettant d’en déduire l’énergie de surface [120]. Il a été ainsi observé une dépendance en taille de l’état le plus stable expliquée par une minimisation de l’énergie de surface. Cette évolution de la stabilité des phases a par la suite été mieux comprise et associée à la relaxation de l’énergie en excès due à la création de surfaces [121]. Dans le cas des oxydes, les phénomènes semblent être gouvernés par des effets de compensation de charges dépendant fortement de la structure cristallographique et provoquant des modifications en profondeur du matériau.

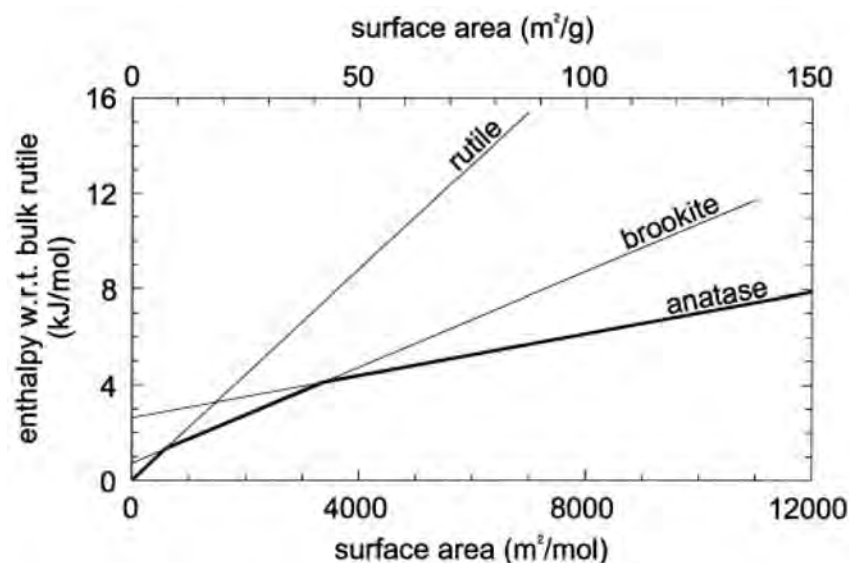


FIGURE I.22 – Évolution de l'enthalpie en excès $\Delta H = H_{\text{nano}} - H_{\text{bulk}}(\text{rutile})$ (par rapport au rutile massif) des échantillons nanocristallins de TiO_2 en fonction de leur surface. L'enthalpie en excès provient à la fois des énergies de surface et du polymorphisme. Les phases les plus stables thermodynamiquement sont représentées en gras [120].

I.4.3.2 La cinétique de transition

A l'échelle nanométrique, les surfaces ont également un rôle important sur les phénomènes de nucléation et de croissance. Il a été observé que lors d'une transition de spin de premier ordre, la nucléation avait lieu sur des défauts cristallographiques permettant au réseau de mieux relaxer l'énergie élastique associée au changement de volume et de constante élastique [122–124]. Dans ce contexte, les surfaces agissent comme des défauts et la nucléation se produit majoritairement en surface. L'augmentation du rapport surface-sur-volume pourrait donc favoriser la nucléation et donc à abaisser l'énergie de barrière entre les deux états de spin, ayant pour conséquence une perte de l'effet mémoire.

Cependant, dans les transitions de phase métal-isolant, il a été observé un élargissement du cycle d'hystérésis avec la diminution de la taille [125–128] (voir figure I.23). Ce phénomène semble être associé à une diminution des défauts ponctuels dans le réseau avec la réduction de la taille. En d'autres termes, le nombre de domaines cristallins tend à diminuer jusqu'à ce qu'il n'y en ait plus qu'un. Ce phénomène semble être également très sensible aux effets de matrice et on peut s'attendre à ce qu'il en soit de même pour la transition de spin.

Par ailleurs, il est probable qu'en dessous d'une taille limite (celle d'un domaine par exemple), la particule agisse comme une entité unique et commute d'un état à l'autre sans croissance de domaines. Par analogie au superparamagnétisme, on pourrait s'attendre à des fluctuations permanentes entre les deux états de spin. Les courbes de transition seraient alors des moyennes temporelles réalisées sur un ensemble de nano-objets.

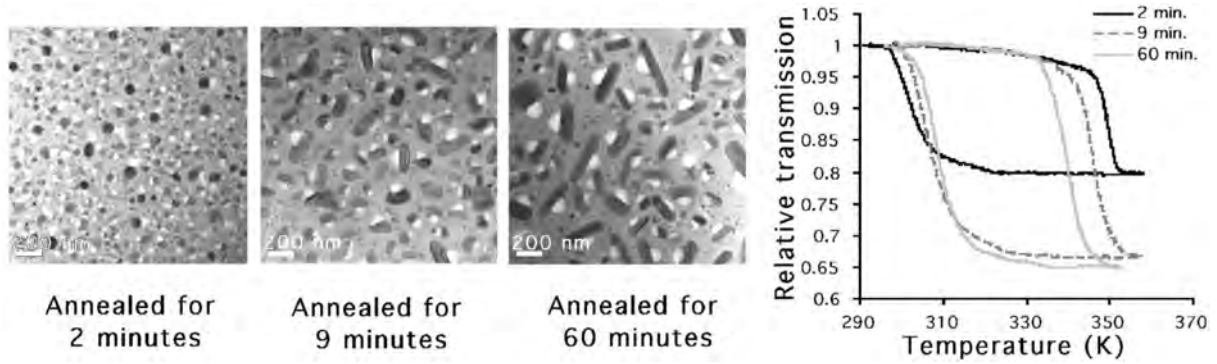


FIGURE I.23 – (a-c) Images de microscopie électronique d'un précipité de VO₂ dans une matrice de SiO₂ pour des temps de recuit différents (2, 9 et 60 minutes). Plus ce dernier est court, plus les précipités sont petits. (d) Transmission optique en fonction de la température. Un élargissement du cycle d'hystérésis est observé avec la réduction de la taille [125].

I.4.3.3 Les effets de confinement

Les effets de confinement quantique apparaissent lorsque l'une des dimensions du matériau est du même ordre de grandeur que la fonction d'onde de la particule quantique. Dans les matériaux à transition de spin, dont le libre parcours des électrons est faible (électrons localisés), ce sont les phonons qui nous intéressent.

Une quantification des modes de vibrations peut apparaître quand les dimensions de l'objet sont du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des phonons. La conséquence peut être un changement des propriétés de transport de la chaleur passant d'un régime diffusif à un régime balistique. Cela pose le problème de la bonne thermalisation des nano-objets et donc du caractère quasi-statique des transformations. La discrétisation des phonons engendre une perte de la continuité dans les courbes de dispersion. De nouveaux modes peuvent apparaître tels que les modes de respiration aux basses fréquences mais également des modes de vibrations optiques localisés en surface [129–131].

Par ailleurs, en spectroscopie Raman, il a été observé un décalage des fréquences avec la réduction de la taille. Tandis que les modes acoustiques se décalent presque systématiquement vers les hautes fréquences (durcissement) [132, 133], les modes optiques peuvent adopter les deux comportements [134]. Parmi les mécanismes à l'origine de ces observations, il y a les effets de contraintes associées à l'environnement et les effets de confinement. Tandis que les contraintes de compression (de tension) semblent provoquer un durcissement (ramollissement) hétérogène des modes [135], le confinement tend à provoquer un durcissement des modes acoustiques et un ramollissement des modes optiques [136–138].

Dans le domaine de la transitions de spin, ces effets n'ont jamais été mis en évidence du fait, entre autre, de la dispersion en taille des objets. La fréquence des modes accessibles étant dépendant de la taille des objets, la discrétisation des modes est occultée par un

effet de moyenne. Cependant, ils posent la question de la validité des lois utilisées pour décrire les phénomènes physiques telle que la détermination de la température de Debye ou l'utilisation de la mécanique des milieux continus. Toutefois, un certain nombre d'étude montre que l'élasticité linéaire reste valable jusqu'à quelques nanomètres (voir figure I.24) [133].

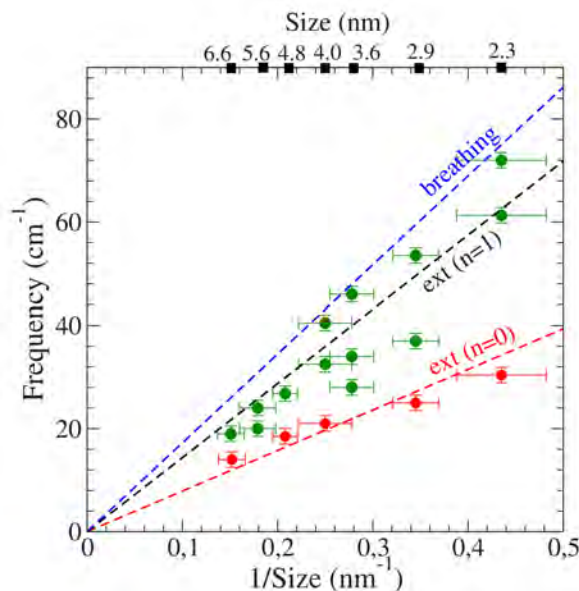


FIGURE I.24 – Évolution des fréquences de quelques modes acoustiques (cercles pleins) de nanoparticules d'oxyde de zinc issus de spectroscopie Raman basse fréquence ainsi que des fréquences du mode de respiration et des modes extensionnels (fondamental et premier harmonique) déterminées à partir de la théorie de l'élasticité linéaire en fonction de l'inverse de la taille [133].

I.4.3.4 Les autres effets

Il y a de nombreux autres effets qui peuvent jouer sur la transition de spin à l'échelle nanométrique mais qui ne seront pas abordés en détail dans cette thèse.

Les interactions entre nanoparticules : il a été observé expérimentalement des agrégats de nanoparticules où celles-ci pourraient être suffisamment proche pour interagir les unes avec les autres. Des effets collectifs pourraient alors apparaître entre les particules [96]. Cependant, pour que cette hypothèse soit valide, il est nécessaire que le milieu environnant soit susceptible de propager la déformation. Or, dans de nombreux cas, les particules se trouvent dans des cavités de volume beaucoup plus importantes (matrice de chitosan ou de silice [83]) ou dans des matrices amorphes très hétérogènes qui peuvent encaisser facilement la déformation.

Le polymorphisme : On peut considérer trois types de polymorphisme. Tout d'abord, il est observé dans certains composés, une transition de spin accompagnée d'une

transition de phase structurale. Ce phénomène n'étant pas systématique mais plutôt de l'ordre de l'exception, il ne sera pas abordé dans cette thèse. Ensuite, il peut avoir un changement de la géométrie des particules avec la réduction de la taille. Ce changement de géométrie peut être accompagné d'un changement de structure de la même manière que dans le TiO_2 . Il s'agit alors d'une transition structurale avec la réduction de la taille dont l'origine se trouve dans la minimisation de l'enthalpie libre du système. Il s'agit donc d'un cas limite découlant des effets de surface. Ce changement de géométrie peut également prendre son origine dans la cinétique de synthèse. Parce que les conditions de synthèse varient en fonction de la taille des objets, la cinétique de croissance des objets change. Le résultat peut être la formation d'une nanoparticule dont la géométrie n'est pas la plus stable énergétiquement. Elle se trouve alors dans un état métastable qui induit des changements de ses propriétés à l'échelle nanométrique. Un certain nombre de composés montrent un comportement différent durant le premier cycle en température où il y a probablement un réarrangement structural [139]. Ici il s'agirait plutôt d'un polymorphisme « géométrique », sans changement de la structure.

I.4.3.5 Les complications expérimentales

La première complication expérimentale est la distribution en taille des objets synthétisés. La majorité des études sont réalisées sur un ensemble d'objets. La première complication expérimentale est alors la distribution en taille de ces objets. Statistiquement, il a été montré qu'il suffisait d'un objet de grande taille pour influencer de manière significative les mesures en volume telles que les mesures magnétiques ou de spectrométrie Mössbauer [140]. En effet, même si la probabilité de présence d'une grande particule est extrêmement faible, son volume est en revanche très élevé.

Outre la distribution en taille, les nombreuses contributions potentielles aux phénomènes observés et la grande diversité d'objets existant (complexes moléculaires, réseaux de coordination 1D, 2D, 3D, matrice...), l'étude expérimentale est complexifiée par un défaut de caractérisation des matériaux (mécanique, vibrationnelle...).

I.4.4 Conclusions

La réduction en taille a montré avoir d'importantes conséquences sur les propriétés des matériaux à transition de spin. Ces conséquences semblent fortement dépendre de la nature du composé mais également de son rapport surface-sur-volume et de l'interaction avec l'environnement.

Les effets de surface ont été principalement étudiés en considérant un défaut de liaisons expliquant la perte de l'effet mémoire avec la réduction de la taille. Dans d'autres approches, il fut considéré des systèmes cœur-coquilles avec une coquille bloquée dans

l'état HS pour reproduire la présence de fractions résiduelles et le décalage en température. Bien que ces approches permettent de reproduire les observations expérimentales, les mécanismes ainsi que l'origine des différences entre composés restent encore mal compris.

Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur deux points. Dans le chapitre II, nous étudierons le rôle des surfaces, et en particulier les phénomènes de relaxations spatiales des surfaces. Nous verrons comment ce couplage entre surface et volume affecte la transition de spin et peut permettre l'apparition d'une fraction résiduelle. Ce chapitre s'inscrit dans la poursuite de l'étude des effets de surface. Puis, dans le chapitre III et IV, une étude de la dynamique du réseau à travers une approche expérimentale et une approche numérique sera réalisée. Les interactions entre molécules ayant une origine élastique, les propriétés vibrationnelles revêtent une importance capitale. Une étude de la dynamique du réseau permettra une meilleure compréhension de l'évolution des propriétés élastiques avec la taille ainsi que des conséquences des effets de confinement.

Chapitre II

Étude du rôle des surfaces

II.1 Introduction

Un changement drastique des propriétés d'une particule peut apparaître lorsque la taille de celle-ci devient inférieure à une taille «limite». Dans le domaine de la transition de spin, il est possible d'observer un changement important de la température de Debye en dessous d'une vingtaine de nanomètre. Ceci peut s'expliquer par un couplage élastique entre la surface et le volume. Les propriétés de la surface modifient en profondeur les propriétés du matériau.

Jusqu'à présent, dans une majorité des études sur la réduction de taille dans les composés à transition de spin, il est considéré un défaut de coordination qui modifie les propriétés des molécules en surface de manière locale. Les effets de relaxation associés à la création de surfaces sont rarement pris en compte. Pourtant, on peut s'attendre à ce que les conséquences de ces relaxations sur la transition de spin soient d'autant plus importantes que ce sont des interactions d'origine élastique, et donc longues portées, qui sont à l'origine des phénomènes collectifs dans ces matériaux. Pour aller plus loin, il est donc nécessaire de comprendre comment s'effectue le couplage entre la surface et le volume.

Dans ce chapitre, nous étudions la longueur de corrélation de la surface dans le massif, c'est-à-dire, la profondeur pour laquelle, les propriétés des molécules en surface affectent de manière significative les propriétés des molécules localisées sous la surface.

Dans un premier temps, nous montrerons comment les surfaces affectent en profondeur le matériau à travers la détermination de la température de Debye dans le cadre d'un modèle de type spin-phonon. Puis, dans le cadre d'un modèle de type Ising, résolu en champ moyen local, nous étudierons l'évolution de la longueur de corrélation des surfaces durant la transition de spin. Nous montrerons que la présence de la fraction résiduelle HS en surface peut être expliquée par une modification locale des propriétés physiques des molécules en surface et que la conséquence est une stabilisation de la surface (diminution des énergies de surface). Finalement, dans le cadre d'un modèle spin-phonon, nous mon-

trons que cette fraction résiduelle peut également s'expliquer par des phénomènes de relaxation des contraintes élastiques en surface.

II.2 Évolution de la température de Debye

II.2.1 Dépendance en taille de la température de Debye

II.2.2 La spectroscopie Mössbauer

L'effet d'émission et d'absorption résonnante de rayonnements γ associé à une transition nucléaire fut découvert en 1958 par Mössbauer qui lui donna son nom. Cet effet trouve de nombreuses applications autant en physique du solide que dans les domaines des sciences de la terre, de la biophysique ou de la chimie du solide. Dans cette section, nous nous intéresserons uniquement à la détermination de la température de Debye. La référence [141] offre une vision bien plus complète sur la spectroscopie Mössbauer que les aspects détaillés dans cette thèse.

II.2.2.1 Effet Mössbauer

Soit un noyau émetteur qui, à la suite d'une décroissance radioactive se trouve dans un état excité d'énergie E_e et un noyau absorbant du même isotope se trouvant dans l'état fondamentale d'énergie E_f . L'effet Mössbauer a lieu quand l'énergie produite lors de la désexcitation du noyau émetteur E_0 se transmet intégralement au noyau absorbant, provoquant une transition du niveau E_f à E_e . Deux phénomènes viennent compliquer cette transition énergétique : l'énergie de recul et le décalage Doppler.

Pour comprendre, considérons le cas d'un noyau isolé, de masse M , se déplaçant à la vitesse \mathbf{V}_x dans la direction de l'émission. Lorsque le noyau se trouve dans l'état excité, son énergie est $E_e + \frac{1}{2}M\mathbf{V}_x^2 = E_f + E_0 + \frac{1}{2}M\mathbf{V}_x^2$. Lors de sa désexcitation, il émet un photon d'énergie E_γ , son énergie est alors $E_f + \frac{1}{2}M(\mathbf{V}_x + \mathbf{v})^2$ avec $\mathbf{V}_x + \mathbf{v}$, la nouvelle vitesse de l'atome. La conservation de l'énergie implique que $E_0 + \frac{1}{2}M\mathbf{V}_x^2 = E_\gamma + \frac{1}{2}M(\mathbf{V}_x + \mathbf{v})^2$. La différence d'énergie entre l'énergie de transition nucléaire E_0 et l'énergie du photon E_γ est :

$$\begin{aligned}\delta E = E_0 - E_\gamma &= \frac{1}{2}M\mathbf{v}^2 + M\mathbf{v}\mathbf{V}_x \\ &= E_r + E_d\end{aligned}\tag{II.1}$$

Le premier terme E_r correspond à l'énergie de recul tandis que le second correspond à l'énergie issue d'un effet Doppler.

L'énergie de recul peut être exprimée en fonction de l'énergie du photon. Pour cela, il

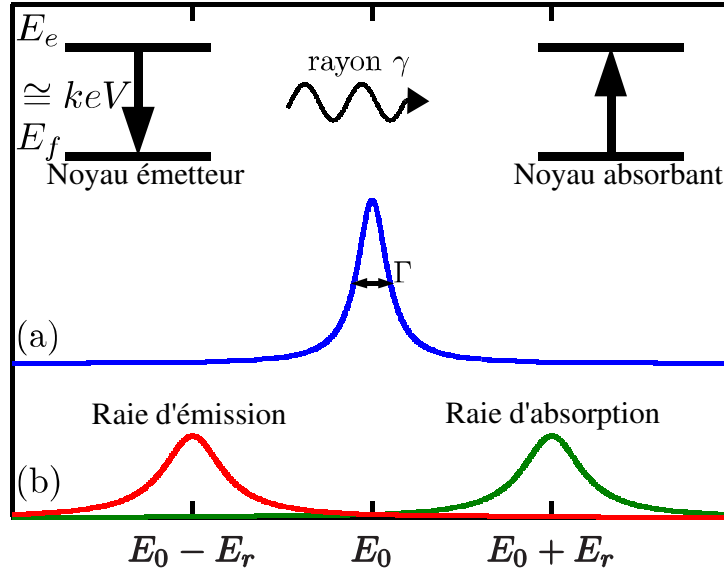


FIGURE II.1 – (a) Représentation schématique de l'effet Mössbauer. Dans le cas sans recul du noyau, les raies d'émission et d'absorption sont parfaitement superposées. (b) Représentation des raies d'absorption et d'émission avec recul du noyau et élargissement thermique. L'effet Mössbauer ne peut avoir lieu du fait du non recouvrement des raies. De plus, même en cas de recouvrement, il y a une baisse de la résolution due à la température.

faut utiliser la conservation du moment $p = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c}$. Il s'ensuit :

$$E_r = \frac{1}{2}M\mathbf{v}^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (\text{II.2})$$

De la même façon que l'atome émetteur, l'atome absorbeur subit un recul lors de l'absorption. L'écart énergétique total due au recul est donc de $2E_r$.

Pour ce qui est de E_d , il est intéressant de noter qu'elle dépend de la vitesse de l'atome $\mathbf{V}_\mathbf{x}$. Pour un ensemble d'atome, le théorème d'équipartition de l'énergie donne pour l'énergie cinétique moyenne dans la direction d'émission $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2}M\langle \mathbf{V}_\mathbf{x}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$. Par conséquent, l'écart énergétique moyen induit par l'effet Doppler est :

$$\langle E_d \rangle = M\mathbf{v}\sqrt{\langle \mathbf{V}_\mathbf{x}^2 \rangle} = 2\sqrt{\langle E_c \rangle E_r} = E_\gamma \sqrt{\frac{k_B T}{Mc^2}} \quad (\text{II.3})$$

Il est intéressant de noter que cette énergie est proportionnelle à l'énergie du photon et dépendante de la température.

Pour comprendre les conséquences de ces décalages énergétiques, il faut considérer les pics d'émission et d'absorption (voir figure II.1). De manière générale, les raies d'absorption et d'émission prennent la forme d'une Lorentzienne de largeur Γ centrée sur E_γ . La proportion d'absorption du rayonnement est déterminée par le recouvrement des raies. Dans ces conditions, l'écart énergétique induit par le recul a tendance à diminuer le re-

couvrement tandis que l'écart énergétique due à l'effet Doppler, différent pour chaque atome, provoque un élargissement des raies et réduit d'autant la résolution¹ de l'expérience. Dans les transitions électroniques, ces écarts énergétiques sont faibles du fait d'une énergie du rayonnement basse. En revanche, l'énergie de rayonnement lors d'une transition nucléaire est bien plus importante et nous avons vu que l'énergie de recul comme l'énergie due à l'effet Doppler dépendent de celle-ci. Ces contributions ne sont plus négligeable et l'absorption ne peut pas avoir lieu.

C'est Mössbauer qui montra qu'une partie du rayonnement γ est absorbée sans recul du noyau et sans élargissement thermique lorsque les noyaux émetteurs et absorbeurs appartiennent à des solides. En effet, à l'état solide, lorsque le noyau émetteur se désexcite, deux phénomènes peuvent se produire :

- le recul est transmis à l'ensemble du réseau. La masse de ce dernier étant très élevée, l'énergie de recul est négligeable. L'énergie du photon émis est alors $E_\gamma = E_0$. La probabilité qu'un processus d'émission résonnante ait lieu est déterminée par la fraction résonnante f_{LM} , aussi nommé facteur Lamb-Mössbauer.
- une partie de l'énergie de la désexcitation est transmise/prise au réseau sous la forme de phonons. L'énergie du photon émis est alors $E_\gamma \neq E_0$. A l'opposée, ce processus d'émission non-résonnante a lieu avec une probabilité $1 - f_{LM}$.

Expérimentalement, une source est utilisée pour émettre un rayonnement γ à la bonne énergie ($E_\gamma = 14.4$ keV dans le cas du fer). Il s'agit ensuite d'obtenir le spectre en transmission. Pour sonder l'ensemble de la raie d'absorption, la source est déplacée à différentes vitesses (≈ 1 mm/s) dans l'axe du rayonnement, permettant ainsi d'induire un effet Doppler et de changer l'énergie du rayonnement qui s'écrit alors $E_\gamma + \epsilon_d$ ($\epsilon_d \approx 10^{-7}$ eV).

Les photons émis par la source sont issus d'émissions résonnantes (processus à 0-phonon) et non-résonnantes. De plus, l'échantillon absorbe une partie du rayonnement de manière résonnante mais également de manière non-résonnante. Tous ces processus tendent à diminuer la transmission mesurée. Cependant, seul les processus d'absorption résonnante de photons issus d'une émission résonnante dépendent de ϵ_d . La figure II.2 résume les différents processus d'absorption et d'émission se produisant en spectroscopie Mössbauer.

Ainsi, l'aire sous la courbe d'absorption A est directement proportionnelle au nombre de processus d'absorption résonnante caractérisée par la fraction Lamb-Mössbauer f_{LM} .

1. Qui est l'un atouts majeurs de la spectroscopie Mössbauer.

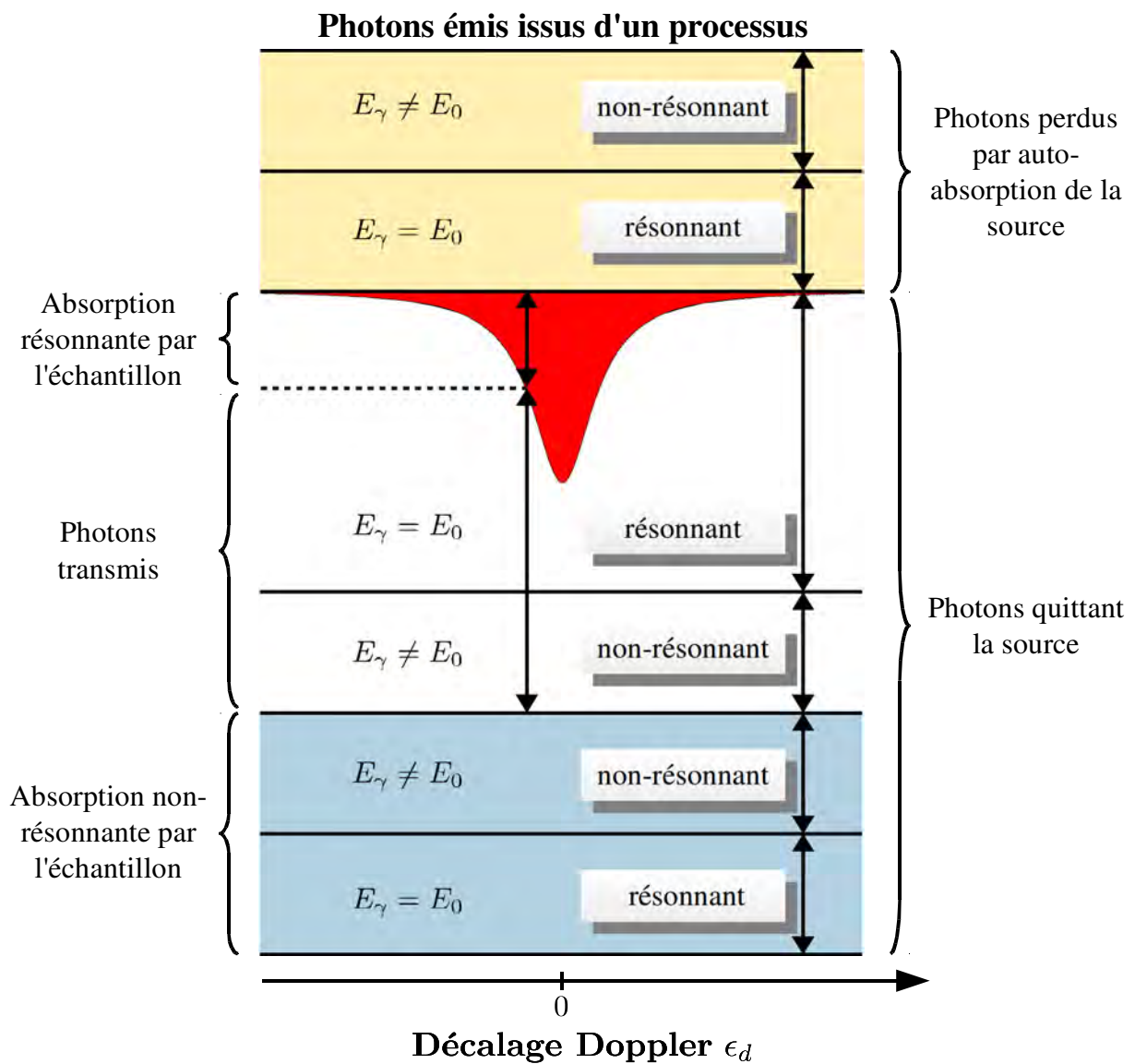


FIGURE II.2 – Représentation des différents processus d'émission et d'absorption se produisant lors de l'acquisition d'un spectre en transmission dans le cadre de la spectroscopie Mössbauer.

II.2.2.2 Expression du facteur Lamb-Mössbauer

Dans l'approximation des mouvements harmoniques des atomes, la fraction résonnante f_{LM} , aussi appelée fraction Lamb-Mössbauer, s'écrit :

$$f_{LM} = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (\text{II.4})$$

où \mathbf{k} est le vecteur d'onde du rayonnement et $\langle x^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen des noyaux dans la direction de propagation du rayonnement. Pour déterminer la température de Debye, il est nécessaire de déterminer le mouvement quadratique moyen dans le modèle de Debye.

Soit un réseau mono-atomique isotrope 3D composé de N atomes de masse M à l'équilibre. L'énergie potentielle moyenne pour un mode de vibration de pulsation ω est (d'après le théorème du viriel) :

$$\langle E_\omega \rangle = 2 \times \frac{M\omega^2 \langle x_\omega^2 \rangle}{2} = (\bar{n}_\omega + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (\text{II.5})$$

où \bar{n}_ω est le nombre d'occupation moyen de phonons peuplant l'état énergétique $\hbar\omega$. Les phonons étant des bosons, ils suivent la statistique de Bose-Einstein :

$$\bar{n}_\omega = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} \quad (\text{II.6})$$

On en déduit le déplacement quadratique moyen pour un mode de vibration :

$$\langle x_\omega^2 \rangle = \left(\bar{n}_\omega + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{M\omega} \quad (\text{II.7})$$

Pour calculer le déplacement quadratique moyenné sur l'ensemble des modes de vibration, il est nécessaire d'introduire la densité d'états vibrationnels $g(\omega)$:

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 3N \quad (\text{II.8})$$

Le mouvement quadratique moyen s'écrit finalement sous la forme :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{3NM} \int_0^\infty \left(\bar{n}_\omega + \frac{1}{2} \right) \frac{g(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de Debye consiste à supposer une dépendance linéaire du vecteur d'onde $\mathbf{k} = v_D \omega$, avec v_D la vitesse du son de Debye. La conséquence est une densité d'états vibrationnels proportionnelle au carré de la pulsation $g_D \propto \omega^2$.

De plus, il est supposé que la densité d'état est nulle après une fréquence de coupure

$\omega_D = k_B \theta_D / \hbar$, où θ_D est le température de Debye.

Par conséquent, dans le modèle de Debye, la fraction résonnante s'exprime de la manière suivante :

$$f_{LM} = \exp\left\{\frac{3E_r}{2k_B T} \left(1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx\right)\right\} \quad (\text{II.10})$$

Où T est la température du système et $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

Il est possible déterminer la fraction résonnante dans les limites haute f_{LM}^{HT} et basse f_{LM}^{BT} températures (devant θ_D) :

$$f_{LM}^{BT} = \exp\left\{-\frac{3E_r}{2k_B \theta_D} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\right)\right\} \quad (\text{II.11})$$

$$f_{LM}^{HT} = \exp\left\{-\frac{6E_r}{k_B \theta_D^2} T\right\} \quad (\text{II.12})$$

La connaissance de la fraction résonnante permet la détermination de la température de Debye. Cependant, expérimentalement nous n'avons accès qu'à l'absorption $A(T)$ qui est proportionnelle à la fraction résonnante ($A(T) \propto f_{LM}(T)$).

Par conséquent, la température de Debye doit être évaluée à l'aide de la pente de la courbe d'absorption en fonction de la température. Il faut donc réaliser au minimum deux mesures.

II.2.2.3 Observations expérimentales

Dans le domaine de la transition de spin, l'évolution de la température de Debye avec la taille des nanoparticules a été étudiée pour deux réseaux de coordination. D'abord par Félix *et al.* pour des analogues de bleu de Prusse de trois types différents [111]. Ces matériaux sont des composés modèles ne présentant pas de transition de spin. Puis par Peng *et al.* pour des composés à transition de spin de la famille des clathrates de Hofmann [94]. Du fait d'une température de transition autour de 280 K, la température de Debye n'a pu être évaluée que dans l'état BS. A plus haute température, la fraction résonnante devient trop faible, rendant la mesure impossible.

Dans les deux cas, une augmentation de la température de Debye est observée pour les plus petites nanoparticules (voir figure II.3). Ce comportement fut observé dans d'autres matériaux. Par exemple, dans le cas de bulles d'argon solide² de 2.7 nm implantées dans de l'aluminium, il fut observé une augmentation de près de 29 % de la température de Debye des bulles d'argon en comparaison du matériau massif [142]. Les auteurs interprètent ce résultat dans le cadre d'une approche cœur-coquille des bulles d'argon comme la conséquence d'une température de Debye bien plus élevée pour l'aluminium que l'argon

2. Il s'agit bien d'argon à l'état solide présentant une surchauffe (augmentation de la température de fusion) de 480 K.

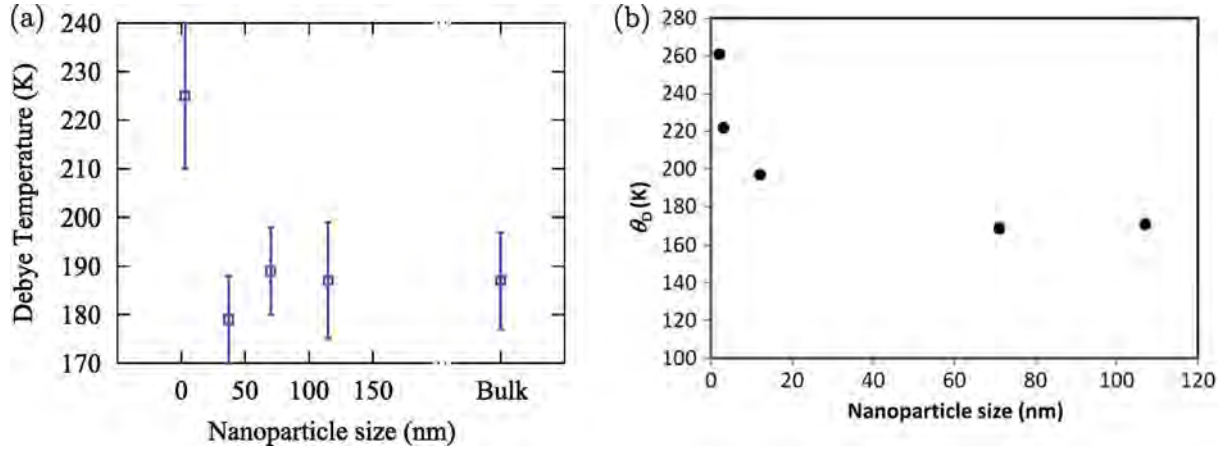


FIGURE II.3 – (a) Évolution de la température de Debye en fonction de la taille de nanoparticules du complexe $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (analogue de bleu de Prusse) [111]. (b) Évolution de la température de Debye dans l'état BS en fonction de la taille de nanoparticules du complexe $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ (clathrate de Hofmann) [94].

($\theta_D^{\text{argon}} = 110 \text{ K}$, $\theta_D^{\text{aluminium}} = 398 \text{ K}$). Dans cette approche, il est considéré que le cœur des bulles d'argon conserve la valeur du massif tandis que la coquille est affecté par l'environnement et voit sa température de Debye augmenter. Un autre exemple est l'étude en taille de l'évolution des constantes élastiques dans des nano-cristaux de PbS à l'aide de la diffraction des rayons X sous pression [143]. Les auteurs observent une augmentation des modules élastiques en diminuant la taille jusqu'à 7 nm avant d'observer une chute. Ils expliquent ces résultats à l'aide d'un modèle cœur-coquille. Le module élastique du cœur est constant tandis que celui de la coquille, supérieur pour les grandes particules, diminue avec la taille. Avec la diminution de la taille, il y a une compétition entre deux phénomènes. D'une part le rapport surface-volume qui augmente avec la réduction de la taille. Les propriétés de la surface deviennent progressivement dominantes. D'autre part, la diminution de la rigidité de la coquille provoque une chute des modules élastiques de l'ensemble de la particule en dessous de 7 nm.

Comme discuté dans la section I.4.2.3, l'augmentation de la température de Debye observée expérimentalement fut injectée dans le modèle nano-thermodynamique, de la référence [111], montrant ainsi une réouverture du cycle d'hystérésis à l'échelle nanométrique. Cependant, l'approche thermodynamique est une approche macroscopique et il serait intéressant de comprendre les mécanismes microscopiques à l'origine des changements des propriétés élastiques et vibrationnelles avec la taille. Dans ce but, des simulations Monte Carlo ont été réalisées dans le cadre du modèle spin-phonon pour déterminer numériquement la dépendance en taille de la température de Debye.

II.2.3 Évaluation de la température de Debye

II.2.3.1 Modèle et extraction de θ_D

a) Modèle

Le modèle utilisé est un modèle spin-phonon (voir section I.3.3.2). On considère un réseau cubique constitué de N molécules (ou sites) dont les états électroniques sont décrits par un spin fictif ($\sigma(\text{HS}) = +1$ et $\sigma(\text{BS}) = -1$). L'écart énergétique entre les deux états de spin s'écrit $\Delta_{\text{eff}} = \Delta - k_B T \ln \frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{BS}}}$ à la température T .

L'Hamiltonien à un site prend la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{intra}} = \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}} \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{II.13})$$

Afin de simuler les interactions élastiques, les degrés de liberté du réseau sont pris en compte à travers des potentiels élastiques de type Lennard-Jones 6-3 dépendant de l'état de spin (couplage « spin-phonon »³) :

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{i,j} V_{\text{él}}(\sigma_i, \sigma_j, r_{ij}) \quad (\text{II.14})$$

avec :

$$V_{\text{él}}(\sigma_i, \sigma_j, r_{ij}) = A(\sigma_i, \sigma_j) \left[\left(\frac{r_0(\sigma_i, \sigma_j)}{r_{ij}} \right)^6 - 2 \left(\frac{r_0(\sigma_i, \sigma_j)}{r_{ij}} \right)^3 \right] \quad (\text{II.15})$$

La somme $\sum_{i,j}$ est restreinte aux premiers et seconds voisins. Ces derniers ont pour rôle de maintenir la structure cubique ($r_{2\text{nd}} = \sqrt{2}r_{1\text{er}}$). Par conséquent, la profondeur du puits Lennard-Jones aux seconds voisins est définie comme $A_{2\text{nd}} = 0.1A_{1\text{er}}$. $r_0(\sigma_i, \sigma_j)$ et $A(\sigma_i, \sigma_j)$ sont respectivement la distance d'équilibre à température nulle et la profondeur du puits de potentiel, tous deux dépendant de l'état de spin des molécules formant la liaison (voir table II.1).

L'Hamiltonien totale du système s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{intra}} + \mathcal{H}_{\text{inter}} \quad (\text{II.16})$$

Les systèmes considérés sont des particules cubiques de différentes tailles allant de $N = 5^3 = 125$ à $N = 40^3 = 64000$ sites. Le défaut de coordination en surface est pris en compte en appliquant les conditions aux bords libres.

3. Il serait plus pertinent de parler d'un couplage entre les spins fictifs et le réseau dans le cas présent par opposition au couplage électron-phonon au sein d'une molécule.

Distances d'équilibre				
Avec transition de spin			Sans transition de spin	
$r_0(1, 1)$	$=$	r_{HH}	$=$	5.15 \AA
$r_0(-1, -1)$	$=$	r_{BB}	$=$	5.1 \AA
$r_0(1, -1) = r_0(-1, 1)$	$=$	r_{HB}	$=$	5.125 \AA
Profondeurs des puits				
Avec transition de spin			Sans transition de spin	
$A(1, 1)$	$=$	A_{HH}	$=$	6100 K
$A(-1, -1)$	$=$	A_{BB}	$=$	6200 K
$A(1, -1) = A(-1, 1)$	$=$	A_{HB}	$=$	6000 K

TABLE II.1 – Paramètres des potentiels élastiques dans le cadre du modèle spin-phonon. Les énergies sont exprimées en Kelvin. Sauf indication contraire, les valeurs indiquées sont utilisées dans les simulations.

b) Simulation Monte Carlo

Pour déterminer les configurations à l'équilibre, des simulations Monte Carlo sont réalisées dans l'ensemble isobare-isotherme (NPT). L'algorithme utilisé pour un cycle Monte Carlo est le suivant :

1. L'énergie E_t du système et son volume V_t sont calculés.
2. Un site i est choisi au hasard et il est déplacé dans l'espace 3D d'une distance maximale r_{max} tel que $\mathbf{r}_{t+1} = \mathbf{r}_t + d\mathbf{r}$.
3. L'énergie E_{t+1} et le volume V_{t+1} de la nouvelle configuration sont calculés.
4. L'algorithme de Métropolis est appliqué pour la variation d'énergie⁴ :

$$\Delta E = E_{t+1} - E_t + P(V_{t+1} - V_t) - k_B T \ln \left(\frac{V_{t+1}}{V_t} \right)$$

- Si $\Delta E \leq 0$ la nouvelle configuration est acceptée.
- Si $\Delta E > 0$ la nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité $p = \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right)$.

5. L'énergie $E_{t'}$ du système est calculée.
6. Un site i est choisi au hasard et son spin fictif est inversé $S_{t'+1}(i) = -S_{t'}(i)$.

4. On notera que dans le cas des conditions aux bords périodiques ou pour de grands objets, la variation de volume peut être négligée à cette étape de l'algorithme. En revanche, à l'échelle nanométrique, le déplacement des sites en surface implique un changement de volume important au regard du volume de l'objet.

7. L'énergie $E_{t'+1}$ de la nouvelle configuration est calculée.
8. L'algorithme de Métropolis est appliqué pour la variation d'énergie :

$$\Delta E = E_{t'+1} - E_{t'}$$

- Si $\Delta E \leq 0$ la nouvelle configuration est acceptée.
- Si $\Delta E > 0$ la nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité $p = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$.

9. Les étapes précédentes sont itérées N fois. N étant le nombre de sites.
10. A nouveau, l'énergie $E_{t''}$ du système et son volume $V_{t''}$ sont calculés.
11. Une dilatation ou contraction globale du système est réalisée (homothétie). La nouvelle énergie et le nouveau volume sont respectivement $E_{t''+1}$ et $V_{t''+1} = V_{t''} + \alpha \Delta V_{\text{réf}}$ avec $0 < \alpha < \alpha_{\text{max}}$.
12. L'algorithme de Métropolis est appliqué pour la variation d'énergie :

$$\Delta E = E_{t''+1} - E_{t''} + P(V_{t''+1} - V_{t''}) - k_B T \ln\left(\frac{V_{t''+1}}{V_{t''}}\right)$$

- Si $\Delta E \leq 0$ la nouvelle configuration est acceptée.
- Si $\Delta E > 0$ la nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité $p = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$.

13. Fin du cycle Monte Carlo.

Nous définissons la proportion moyenne de molécules dans l'état HS, c'est-à-dire la fraction HS, en fonction de la moyenne d'ensemble du spin fictif $\langle \sigma \rangle$ de la manière suivante :

$$n_{\text{HS}} = \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{2} \quad (\text{II.17})$$

c) Mouvement quadratique et température de Debye

La température de Debye peut être reliée au déplacement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$ dans le cas isotrope par le facteur Lamb-Mössbauer :

$$f_{LM} = \exp\left\{\frac{3E_r}{2k_B T} \left(1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx\right)\right\} = \exp\left(-k^2 \frac{\langle u^2 \rangle}{3}\right) \quad (\text{II.18})$$

La détermination numérique du mouvement quadratique permet l'extraction de la température de Debye. Celle-ci se calcule en moyennant le mouvement quadratique moyen sur l'ensemble des sites :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle u_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{r}_i - \langle \mathbf{r}_i \rangle)^2 \rangle \quad (\text{II.19})$$

avec $\langle u_i^2 \rangle$ et \mathbf{r}_i , respectivement, le déplacement quadratique moyen et le vecteur position du site i . La moyenne $\langle \dots \rangle$ porte sur un ensemble de simulations indépendantes.

A basse température, le mouvement quadratique a une dépendance linéaire à la température tandis qu'à haute température, des effets anharmoniques apparaissent. La température de Debye ne peut être évaluée que dans la partie harmonique. Cependant, pour diminuer le temps de relaxation du système vers son état d'équilibre et donc le temps de calcul, il est préférable de ne pas se placer à trop basse température. Ainsi, le choix a été fait de se placer dans la région 100 – 300 K.

Étant donné que la température est relativement élevée, le mouvement quadratique moyen (approximation haute température) est directement relié à la température par l'équation :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{18E_r}{\mathbf{k}^2 k_B \theta_D^2} T \quad (\text{II.20})$$

La détermination de la température de Debye est plus fiable via le calcul de la pente de la courbe. Cependant, pour de grandes particules ($N = 40^3 = 64000$ sites), le temps de calcul devient un facteur limitant. Par conséquent, la température de Debye a plutôt été estimée pour une température à l'aide de la formule suivante :

$$\theta_D = \sqrt{\frac{18E_r T}{k_B \mathbf{k}^2}} \frac{1}{\sqrt{\langle u^2 \rangle}} \quad (\text{II.21})$$

Un autre paramètre doit être pris en compte lors de la détermination du mouvement quadratique moyen : la présence de translations et de rotations de la particule due aux conditions aux bords libres. Contrairement aux grands systèmes où ces degrés de libertés sont négligeables, pour de petits systèmes ils rendent la détermination de la position d'équilibre $\langle \mathbf{r}_i \rangle$ impossible. Pour résoudre ce problème, trois références spatiales sont définies : le centre de masse du réseau, correspondant à la position moyenne de l'ensemble des sites, et deux vecteurs le long des directions cristallographiques [100] et [010]. Le centre de masse définit l'origine des coordonnées cartésiennes et les deux vecteurs permettent le contrôle des rotations aléatoires de l'ensemble de la particule due aux fluctuations thermiques. La position et les rotations de la particule sont vérifiées avant chaque calcul de $\langle u^2 \rangle$.

II.2.3.2 Estimation de la profondeur de puits ϵ

Dans un premier temps, les simulations ont été réalisées pour des particules cubiques ne présentant pas de transition de spin. L'Hamiltonien se résume alors à :

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^6 - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right] \quad (\text{II.22})$$

L'algorithme reste inchangé si ce n'est que les points 5 à 8 ne sont évidemment plus nécessaires.

La température de Debye expérimentale étant connue, il est possible de déterminer l'ordre de grandeur de la profondeur de puits correspondante.

Du fait du comportement monotone de la température de Debye avec la constante élastique ϵ , l'algorithme suivant (\sim dichotomie) peut être utilisé :

1. La profondeur de puits est initialisée à ϵ_t
2. Une simulation Monte Carlo est effectuée et la différence $\Delta\theta_D^t = \|\theta_D^{\text{exp}} - \theta_D^t\|$ est calculée où θ_D^{exp} et θ_D^t sont respectivement les températures de Debye expérimentale et numérique.
3. La profondeur de puits est modifiée $\epsilon_{t+1} = \epsilon_t + \delta\epsilon_t$.
4. Une nouvelle simulation est effectuée. $\Delta\theta_D^{t+1} = \|\theta_D^{\text{exp}} - \theta_D^{t+1}\|$ est calculée.
5. On calcule $\xi = \Delta\theta_D^{t+1} - \Delta\theta_D^t$
 - Si $\xi > 0$ alors $\delta\epsilon_{t+1} = -\delta\epsilon_t/2$, $\epsilon_t = \epsilon_{t+1}$, $\theta_D^t = \theta_D^{t+1}$ et on reprend à l'étape 3.
 - Si $\xi < 0$ alors $\epsilon_t = \epsilon_{t+1}$, $\theta_D^t = \theta_D^{t+1}$ et on reprend à l'étape 3.

Les critères de convergences peuvent être définis de deux manières : quand $\delta\epsilon_{t+1} < c_1$ et/ou $\Delta\theta_D^{t+1} < c_2$.

Cette technique est utilisée dans le cas des analogues de bleu de Prusse dont la température de Debye du massif est $\theta_D^{\text{exp}} = 187(9)$ K. La simulation est réalisée pour une particule 30^3 avec une distance d'équilibre $r_0 = 5.1$ Å. Les sites proches de la surface⁵ n'ont pas été pris en compte dans la détermination de la température de Debye du massif. Après la convergence de l'algorithme Monte Carlo, la température de Debye obtenue numériquement est $\theta_D = 186.7$ K. La profondeur de puits correspondante est $\epsilon = 26800(200)$ $k_B \approx 2.31(2)$ eV. Cette énergie est du même ordre de grandeur que les énergies de liaisons covalentes, ce qui est en bonne concordance avec le composé.

II.2.3.3 Évolution avec la taille de θ_D

Dans un deuxième temps, la température de Debye a été calculée en fonction de la taille. Les simulations nous montrent une diminution de la température de Debye avec la

5. Les sites qui ne sont pas pris en compte sont définis par la profondeur de corrélation de la surface dans le cœur λ qui sera étudiée par la suite.

réduction de la taille (voir figure II.4 (croix bleues)). Ce résultat provient du plus grand degré de liberté des sites en surface conduisant à une augmentation de l'amplitude de vibration et donc à un « ramollissement » de la fréquence de Debye avec la diminution de la taille.

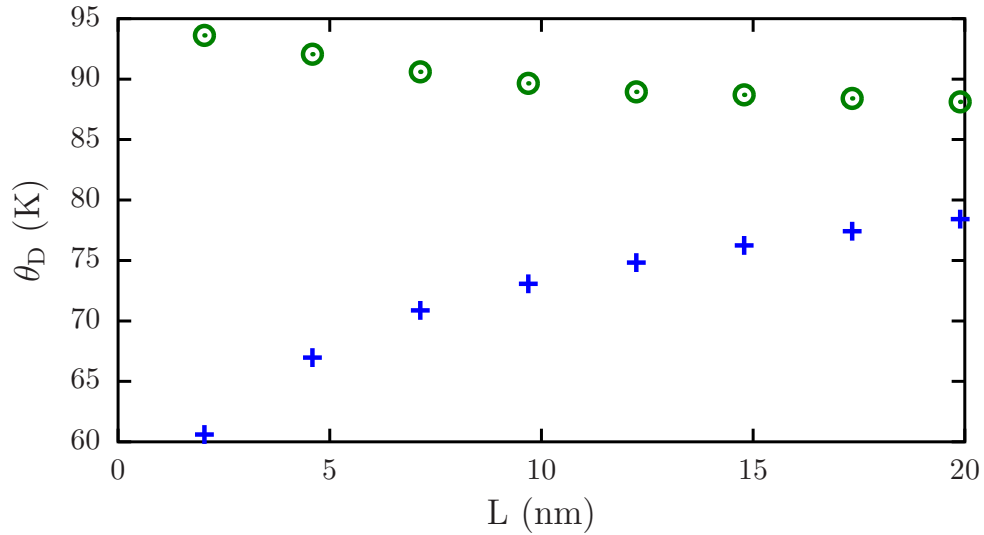


FIGURE II.4 – Dépendance en taille de la température de Debye à $T = 200$ K et avec $\epsilon = 6000$ K pour le cas sans renforcement des liaisons de surface (croix bleu) et avec renforcement des surfaces tel que $\epsilon^{surf} = 18000$ K (cercle vert).

Lorsque la transition de spin est simulée via l'Hamiltonien II.16, une diminution de la largeur du cycle d'hystérésis est systématiquement observée allant jusqu'à la perte de l'effet mémoire (voir figure II.5(a)).

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, il est observé, pour les composés étudiés, une augmentation de la température de Debye avec la réduction de la taille. Ces observations sont attribuées à des effets de surface et d'interface dont l'origine peut être une modification chimique des surfaces (passivation, oxydation ou réduction, ...), des effets de contraintes de surface (déformation en surface) ou des effets de matrice conduisant à un changement important des propriétés mécaniques de l'objet.

Ces effets ont été pris en compte, dans le cadre d'un modèle cœur-coquille, par un renforcement des liaisons de la coquille définie comme les molécules localisées en surface. La conséquence est une compétition entre le défaut de coordination qui tend à augmenter l'amplitude de vibration en surface et l'augmentation de la force des liaisons qui tend à diminuer l'amplitude de vibration. En fonction des paramètres, il est ainsi possible de voir une augmentation de la température de Debye avec la diminution de la taille (voir figure II.4).

Si le renforcement des liaisons de surface est considéré dans le cas de la transition de spin, il amène à différents comportements en fonction de la manière dont il s'effectue. Deux cas ont été considérés :

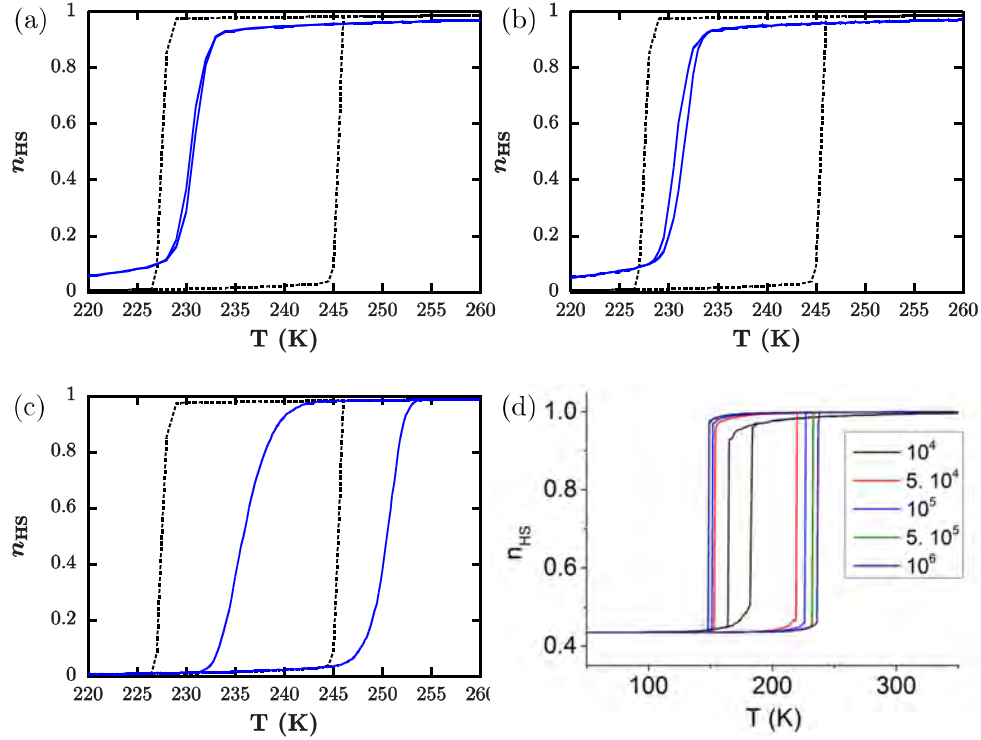


FIGURE II.5 – (a), (b) et (c) Courbes de transition de spin pour des particules de taille $N = 4^3$ ($\approx 1,5$ nm) en fonction de la température pour (a) le cas sans renforcement des liaisons de surface ($A_{HH} = 6100$ K, $A_{BB} = 6200$ K, $A_{HB} = 6000$ K), (b) le cas avec renforcement des liaisons de surface par addition d’une constante ($A_{HH}^{surf} = 18100$ K, $A_{BB}^{surf} = 18200$ K, $A_{HB}^{surf} = 18000$ K) et (c) le cas d’un renforcement des liaisons de surface différent dans les deux états de spin ($A_{HH}^{surf} = 18150$ K, $A_{BB}^{surf} = 18300$ K, $A_{HB}^{surf} = 18000$ K). (d) Courbes de transition pour une particule cœur-coquille «sphérique» 2D constituée de 12 sites de diamètre pour différentes rigidités de la coquille. La coquille a une profondeur de trois sites et son paramètre de maille correspond à l’état HS. Le cœur a une rigidité de 10^5 K/nm² [101].

1. Les liaisons en surface sont renforcées par une constante. Cela correspond à conserver l’écart d’énergie entre les différents potentiels avec la réduction de la taille. Dans ce cas, il est possible d’observer un cycle d’hystérésis étroit à l’échelle du nanomètre (figure II.5(b)).
2. Les liaisons en surface sont renforcées en considérant une augmentation de l’écart entre les forces des liaisons des deux états de spin. Dans ce cas, il y a la présence d’un large cycle d’hystérésis (figure II.5(c)).

Pour comprendre la raison de ces différences, il faut se ramener à la section I.3.3.2. Nous avons vu que, par analogie avec le modèle d’Ising, le terme d’interaction intermoléculaire peut être décomposé en trois contributions : une contribution purement élastique $A(r_{ij})$, une contribution du réseau à la différence d’énergie entre les deux états (analogue à un

terme de champ locale) $h(r_{ij})$ et un terme de couplage $J(r_{ij})$.

$$\begin{aligned} A(r_{ij}) &= \frac{v_{\text{HH}}(r_{ij}) + 2v_{\text{HB}}(r_{ij}) + v_{\text{BB}}(r_{ij})}{4} \\ h(r_{ij}) &= \frac{v_{\text{HH}}(r_{ij}) - v_{\text{BB}}(r_{ij})}{4} \\ J(r_{ij}) &= \frac{v_{\text{HH}}(r_{ij}) + v_{\text{BB}}(r_{ij}) - 2v_{\text{HB}}(r_{ij})}{4} \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

Une modification par ajout d'une constante n'aura d'impact que sur le terme $A(r_{ij})$. La distance intermoléculaire r_{ij} dépendant implicitement de l'état de spin, il reste l'énergie d'interface associée à la non concordance des paramètres de maille dans les deux états de spin. Ainsi dans cette situation, la présence d'un cycle d'hystérésis étroit n'est due qu'à l'augmentation de l'énergie d'interface dont l'origine sont les contraintes et déformations du réseau associées à la transition d'un état de spin vers l'autre.

Dans le second cas, le renforcement des liaisons provoque une augmentation des termes $h(r_{ij})$ et $J(r_{ij})$ dont les effets sont bien plus spectaculaires. En effet, tandis que le premier provoque une augmentation de la température de transition, le second induit un élargissement du cycle d'hystérésis. Si l'on regarde avec plus d'attention le terme de couplage, il apparaît que du point de vue du modèle la différence entre les énergies de cohésion associées aux liaisons HS-HS et BS-BS ne provoquent pas d'augmentation de $J(r_{ij})$. L'origine de l'augmentation du terme de couplage et donc de la largeur du cycle d'hystérésis est l'augmentation du coût énergétique associé à la création d'une liaison entre deux molécules d'états de spin différent. Entre d'autres mots, en plus d'avoir une énergie d'interface d'origine élastique associée à la non concordance des paramètres de maille dans les deux états de spin, il y a une énergie d'interface additionnelle associée à la création d'une liaison entre molécules d'états de spin différents.

De la même manière qu'une augmentation des différences de paramètre de maille mène à une augmentation l'énergie d'interface élastique, il est raisonnable de penser que l'augmentation des différences d'énergies de cohésion mène à une augmentation de l'énergie d'interface. De manière générale, nous pouvons nous attendre à ce que l'énergie d'interface augmente avec la différence de propriétés des deux phases pures.

En parallèle, l'étude d'un système cœur-coquille 2D à l'aide du modèle spin-phonon fut réalisé par Slimani *et al.* [101]. Pour prendre en compte la fraction HS, les auteurs considèrent une coquille de plusieurs couches dont les sites sont bloqués dans l'état HS (matrice parfaitement cohérente). Ils montrent qu'un renforcement des liaisons de la coquille inactive produit un élargissement du cycle d'hystérésis (voir figure II.5(d)). Ce résultat peut être interprété en terme de relaxation de l'énergie élastique. Lorsque la coquille est suffisamment rigide, elle augmente le coût énergétique des états intermédiaires, empêchant la relaxation par les surfaces et donc conduisant à une augmentation de l'énergie d'interface

entre l'état HS et BS.

II.2.4 Profondeur des surfaces

Les effets de surface sur la modification des propriétés du matériau dépendent fortement du couplage entre la surface et le volume.

On s'attend à ce que les propriétés physico-chimiques du matériau changent de manière importante lorsque la taille du système descend sous une taille limite [85]. Cette taille limite dépend du phénomène physique, rendant une définition claire difficile. La création de surfaces induit un changement des propriétés des molécules en surface. Des phénomènes de relaxation apparaissent alors de manière plus ou moins significatives en fonction du type d'interactions gouvernant ce phénomène. Dans les matériaux à transition de spin, du fait du caractère à longue portée des interactions élastiques, on peut s'attendre à une relaxation des surfaces en profondeur. Il est ainsi possible de définir une longueur de corrélation de la surface dans le massif λ ⁶.

Dans le cadre des simulations Monte Carlo, l'évolution spatiale du mouvement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$ a été extraite pour une particule sans renforcement des liaisons de surface. La figure II.6(a) montre un exemple de cartographie de $\langle u^2 \rangle$ pour une section du réseau cubique. Le déplacement quadratique local est distribué de manière inhomogène. Sa valeur est supérieure en surface, en particulier sur les coins de la section où le nombre de coordination est le plus faible. C'est la conséquence directe des liaisons pendantes en surface conduisant à un plus haut degré de liberté que dans le cœur. De manière continue, la valeur du déplacement quadratique local décroît en s'éloignant des surfaces jusqu'à atteindre une valeur seuil, correspondant à celle du matériau massif⁷. La modification des propriétés ne se limite pas à la première couche mais s'effectue en profondeur, impactant ainsi les propriétés vibrationnelles de l'ensemble de la particule.

L'évolution en taille du profil du déplacement quadratique local moyen calculé entre deux points localisés au centre de deux faces opposées du cube est présenté sur la figure II.6(b). A l'aide d'un ajustement par une exponentielle, il est possible d'estimer de manière systématique bien qu'approximative⁸ la longueur de corrélation de la surface dans le massif λ tel que :

$$\langle u^2(\langle x \rangle) \rangle = Ae^{-(\langle x \rangle - x_0)/\lambda} + B \quad (\text{II.24})$$

6. Cette longueur est caractéristique des corrélations entre les valeurs de la température de Debye des sites en surface et des sites localisés en profondeur.

7. Dans le cas des plus petites nanoparticules, la valeur du déplacement quadratique local n'atteint jamais la valeur du matériau massif.

8. Les profils du mouvement quadratique local moyen ne se comportent pas comme une exponentielle. La longueur de corrélation de la surface est sous-estimée.

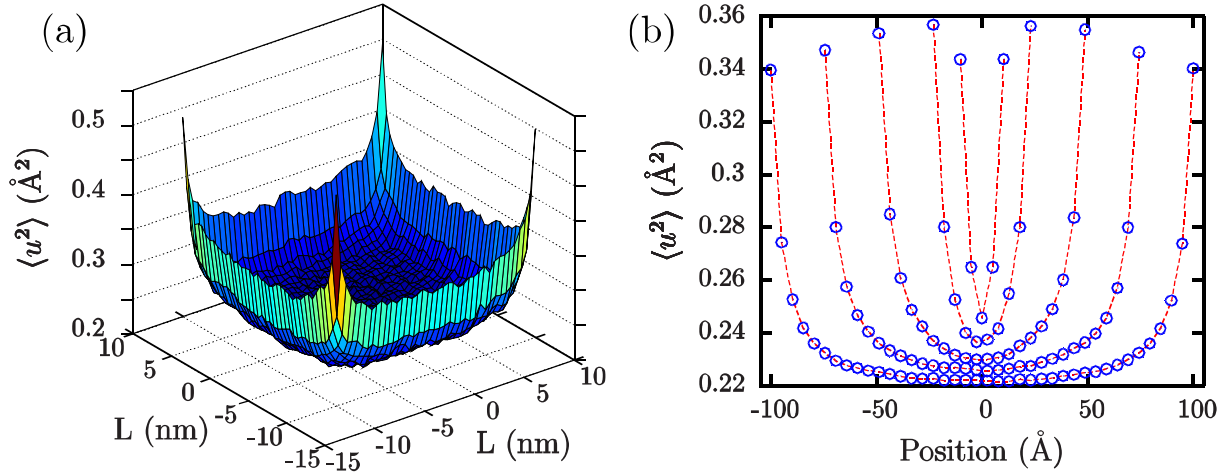


FIGURE II.6 – (a) Distribution spatiale du déplacement quadratique moyen local $\langle u_i^2 \rangle$ pour une section d’une particule cubique de taille $N = 40 \times 40 \times 40 = 64000$ sites ($\approx 20nm$). (b) Profils moyennés de $\langle u_i^2 \rangle$ pour différentes tailles de particule ($N = 5^3, 10^3, 20^3, 30^3$ et 40^3). Dans les deux figures, le centre du cube est pris pour l’origine des axes. Les simulations ont été réalisées à $T = 200$ K avec une profondeur de puits de $\epsilon = 6000$ K.

L’épaisseur des surfaces peut être estimée comme 5λ ⁹. La taille limite est calculée en prenant deux fois l’épaisseur des surfaces, c’est-à-dire, $L_{\text{lim}} = 10\lambda \sim 7 - 8$ nm. L’évolution de λ en fonction de la taille est présentée sur la figure II.7. Bien que les profils du mouvement quadratique moyen ne correspondent pas à des exponentielles, la taille limite évaluée est en bon accord avec l’évolution de λ . Tant que la taille est supérieure à L_{lim} , alors la longueur de corrélation de la surface ne change pas de manière significative. Par ailleurs, les propriétés vibrationnelles de la particule restent relativement peu affectées par la présence des surfaces. Pour $L < L_{\text{lim}}$, les propriétés des surfaces deviennent dominantes et il devient impossible d’estimer λ du fait que $\langle u^2 \rangle$ n’atteint plus la valeur seuil du massif.

De manière générale, la longueur de corrélation de la surface dépend des propriétés considérées. De plus, les relaxations de surface vont dépendre fortement de la nature de l’interface à travers la différence de propriétés du matériau et de son environnement. Dans le cas présent, la longueur de corrélation λ/r_0 reste constante avec la profondeur des puits ϵ et la distance d’équilibre r_0 mais semble légèrement affectée par la température.

Nous n’avons pas étudié son évolution avec la température durant la transition de spin et ce sera l’objet de la prochaine section dans le cadre d’un modèle de type Ising. Ce modèle nous permettra de quantifier les contributions énergétiques, associées à la création de surface, due aux liaisons pendantes et aux effets de relaxation.

9. Dans le cas d’une fonction exponentielle, $e^{-5} = 0.007$. En d’autres mots, il ne reste que 0.7 % des propriétés de la surface.

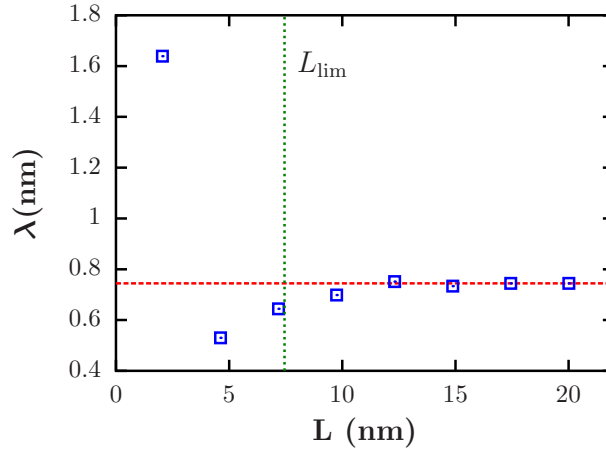


FIGURE II.7 – Évolution de λ avec la taille (carré bleu). En tiret rouge est représentée la valeur de λ du massif tandis qu'en pointillé vert est représentée la taille limite $L_{\text{lim}} = 10\lambda$.

II.3 Étude des relaxations de surface à travers le modèle d'Ising

Pour avoir une meilleure compréhension des effets de relaxation, une approche semi-analytique du modèle d'Ising a été mise en place dans le cadre de l'approximation du champ moyen. Cependant, du fait de la présence de surfaces, la perte de l'homogénéité doit être considérée. En effet, les sites ne sont plus équivalents en tout point du réseau. Il s'agit donc d'une résolution du modèle d'Ising en champ moyen local ou inhomogène. Par facilité d'usage, nous parlerons de l'aimantation m bien que celle-ci n'ait pas ce sens physique dans l'application du modèle d'Ising à la transition de spin. En effet, elle correspond à une moyenne thermodynamique de spins fictifs.

II.3.1 Résolution du modèle d'Ising en champ moyen inhomogène

Dans la résolution en champ moyen du modèle d'Ising réalisée dans la section I.3.3.1c), nous nous étions placé dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$ et $N/V = \text{cnste}$). Cette situation correspond au matériau massif pour lequel les surfaces sont négligeables.

La procédure de résolution est similaire. Dans le cadre de la méthode variationnelle, il est défini un Hamiltonien de référence où un site de spin fictif σ_i est sous l'influence d'un champ « extérieur » $-\hbar_i$ qui varie spatialement. L'Hamiltonien d'un système comportant N sites est :

$$\mathcal{H}_{\text{réf}} = \sum_i^N \mathcal{H}_i \quad (\text{II.25})$$

avec l'Hamiltonien à un site :

$$\mathcal{H}_i = -h_i \sigma_i \quad (\text{II.26})$$

La valeur moyenne du spin du site i s'écrit :

$$\langle \sigma_i \rangle = m_i = \frac{e^{\beta h_i} - e^{-\beta h_i}}{e^{\beta h_i} + e^{-\beta h_i}} = \tanh(\beta h_i) \quad (\text{II.27})$$

L'énergie libre est :

$$\mathcal{F}_{\text{réf}} = -k_B T \sum_i^N \ln(2 \cosh \beta h_i) \quad (\text{II.28})$$

L'Hamiltonien \mathcal{H} du système est alors écrit comme :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{réf}} + \mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}} \quad (\text{II.29})$$

On cherche à calculer le terme variationnel :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}} \rangle_{\text{réf}} &= \sum_{\{\sigma\}} \rho^{\text{réf}} [\mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}}] \\ &= -J \sum_{\{\sigma\}} \rho^{\text{réf}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \frac{\Delta_{\text{eff}}}{2} \sum_{\{\sigma\}} \rho^{\text{réf}} \sum_i^N \sigma_i + \sum_{\{\sigma\}} \rho^{\text{réf}} \sum_i^N h_i \sigma_i \\ &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\{\sigma\}} \rho^{\text{réf}} \sigma_i \sigma_j + \frac{\Delta_{\text{eff}}}{2} \sum_i^N \sum_{\{\sigma\}} \rho^{\text{réf}} \sigma_i + \sum_i^N h_i \sum_{\{\sigma\}} \rho^{\text{réf}} \sigma_i \\ &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \prod_k \sum_{\sigma_k} \rho_k^{\text{réf}} \sigma_i \sigma_j + \frac{\Delta_{\text{eff}}}{2} \sum_i^N \prod_k \sum_{\sigma_k} \rho_k^{\text{réf}} \sigma_i + \sum_i^N h_i \prod_k \sum_{\sigma_k} \rho_k^{\text{réf}} \sigma_i \\ &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\prod_{k \neq i,j} \sum_{\sigma_k} \rho_k^{\text{réf}} \right) \left(\sum_{\sigma_i} \rho_i^{\text{réf}} \sigma_i \right) \left(\sum_{\sigma_j} \rho_j^{\text{réf}} \sigma_j \right) \\ &\quad + \frac{\Delta_{\text{eff}}}{2} \sum_i^N \left(\prod_{k \neq i} \sum_{\sigma_k} \rho_k^{\text{réf}} \right) \left(\sum_{\sigma_i} \rho_i^{\text{réf}} \sigma_i \right) + \sum_i^N h_i \left(\prod_{k \neq i} \sum_{\sigma_k} \rho_k^{\text{réf}} \right) \left(\sum_{\sigma_i} \rho_i^{\text{réf}} \sigma_i \right) \end{aligned} \quad (\text{II.30})$$

Sachant que

$$\sum_{\sigma_i} \rho_i^{\text{réf}} \sigma_i = m_i \quad (\text{II.31})$$

et

$$\prod_{k \neq i} \sum_{\sigma_k} \rho_k^{\text{réf}} = 1 \quad (\text{II.32})$$

L'équation II.30 se simplifie de la manière suivante :

$$\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_{\text{réf}} \rangle_{\text{réf}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j + \frac{\Delta_{\text{eff}}}{2} \sum_i^N m_i + \sum_i^N h_i m_i \quad (\text{II.33})$$

L'énergie libre variationnelle est :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}' &= \mathcal{F}_{\text{réf}} - J \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j + \frac{\Delta_{\text{eff}}}{2} \sum_i m_i + \sum_i h_i m_i \\ &= -k_B T \sum_i \ln(2 \cosh \beta h_i) - J \sum_{\langle i,j \rangle} m_i m_j + \frac{\Delta_{\text{eff}}}{2} \sum_i m_i + \sum_i h_i m_i\end{aligned}\quad (\text{II.34})$$

Nous cherchons les minima de l'énergie libre \mathcal{F}' tel que :

$$\frac{\partial \mathcal{F}'}{\partial m_i} = -q_i J \mathcal{M}_i + \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}} + h_i = 0 \quad (\text{II.35})$$

avec $\mathcal{M}_i = \frac{1}{q_i} \sum_{j=1}^{q_i} m_j$, la moyenne des spins fictifs des voisins du site i . De cette équation, il est possible d'en déduire $h_i = q_i J \mathcal{M}_i - \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}}$. Finalement, on en déduit que le spin moyen du site i est :

$$m_i = \tanh \left[\beta \left(q_i J \mathcal{M}_i - \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}} \right) \right] \quad (\text{II.36})$$

Pour rappel, la fraction HS locale est reliée à m_i par la relation :

$$n_{\text{HS}}^i = \frac{m_i + 1}{2} \quad (\text{II.37})$$

L'équation II.36 a la même forme que dans le cas du modèle d'Ising en champ moyen classique si ce n'est que le spin moyen d'un site dépend du spin moyen de ses voisins. Lorsque les conditions périodiques sont appliquées, nous retrouvons une fraction HS homogène. En revanche, en présence de surfaces, la valeur de la fraction HS locale devient inhomogène. La fraction HS locale n_{HS}^i est déterminée par auto-convergence de la tangente de la manière suivante :

1. L'ensemble des sites sont fixés à une valeur d'aimantation $m^t = \pm 1$.
2. Par auto-convergence de la tangente, la valeur à $t+1$ pour le site i est déterminée :

$$m_i^{t+1} = \tanh \left[\beta \left(q_i J \mathcal{M}_i^t - \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}} \right) \right]$$

3. L'étape précédente est réalisée pour tous les sites et répétée jusqu'à respecter le critère de convergence : $\sum_{i=1}^N (m_i^{t+1} - m_i^t)^2 < \epsilon$ avec $\epsilon = 2.22 \cdot 10^{-16}$ (la précision de la machine).

En exprimant la température en fonction de l'«aimantation» locale, un ensemble de N équations sont déduites :

$$T = \frac{\Delta - 2q_i J \mathcal{M}_i}{k_B \ln \left(\frac{g_{\text{HS}}}{g_{\text{BS}}} \right) + k_B \ln \left(\frac{1-m_i}{1+m_i} \right)} \quad (\text{II.38})$$

Par analogie avec le modèle thermodynamique, nous pouvons voir que non seulement le terme de coopérativité $2q_i J$ est dépendant du nombre de voisins et donc du défaut de coordination en surface mais également de l'aimantation moyenne locale que l'on pourrait réécrire en fonction de l'aimantation du massif m : $\mathcal{M}_i = \alpha_i m$. Ici, α_i serait la correction au terme de coopérativité due aux relaxations des surfaces.

II.3.2 Conséquences sur T_C et $T_{1/2}$

Dans les modèles de type Ising en champ nul ($\Delta_{\text{eff}} = 0$), la présence d'un défaut de coordination, sans relaxation de surface, a pour conséquence une diminution de la température critique T_C . Dans un réseau carré ($d = 2$) ou cubique ($d = 3$) composé de L sites sur une arête, la température critique peut être estimée à l'aide de nombre de coordination moyen $q(L)$ qui est obtenu en retranchant le nombre de liaisons coupées $2L^{d-1}$ suite à la création d'une surface au nombre de liaisons du massif $L^d q(\infty)$ (avec $q(\infty) = 2d$) tel que :

$$T_C(L) = \frac{q(L)J}{k_B} = \frac{1}{L^d} (2dL^d - 2dL^{d-1}) \frac{J}{k_B} = \frac{q(\infty)J}{k_B} \left(1 - \frac{1}{L}\right) = T_C(\infty) \left(1 - \frac{1}{L}\right) \quad (\text{II.39})$$

avec d la dimensionnalité. Comme nous l'avons vu dans la section I.3.3.1, la transition est abrupte avec la présence d'un cycle d'hystérésis quand $T_{1/2} < T_C$, abrupte sans effet mémoire quand $T_{1/2} = T_C$ et graduelle quand $T_{1/2} > T_C$. Une réduction de la taille entraîne alors nécessairement une perte de l'effet mémoire, ou du moins, une diminution de la largeur du cycle d'hystérésis.

J/k_B	=	60 K
Δ/k_B	=	1250 K
$\ln(g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})$	=	4.1377

TABLE II.2 – Paramètres du modèle.

Cependant, la considération d'un effet de relaxation influe sur la relation II.39. Comme le montre la figure figure II.8(a), les courbes du modèle à «champ nul» montrent alors une perte de la transition du second ordre (perte de la singularité en T_C). Il devient alors impossible de déterminer rigoureusement T_C et celle-ci est estimée par la méthode présentée figure II.8(c). Sauf mention contraire, les paramètres du modèle utilisés sont indiqués dans la table II.2.

La figure II.8(b) présente l'évolution de la température critique dans le cas du défaut de coordination avec (points bleus) et sans relaxation des surfaces (courbe verte). Il est clair que le défaut de coordination provoque une chute importante de la température critique. Cette chute est atténuée par la relaxation des surfaces. Ici, les relaxations peuvent être vue

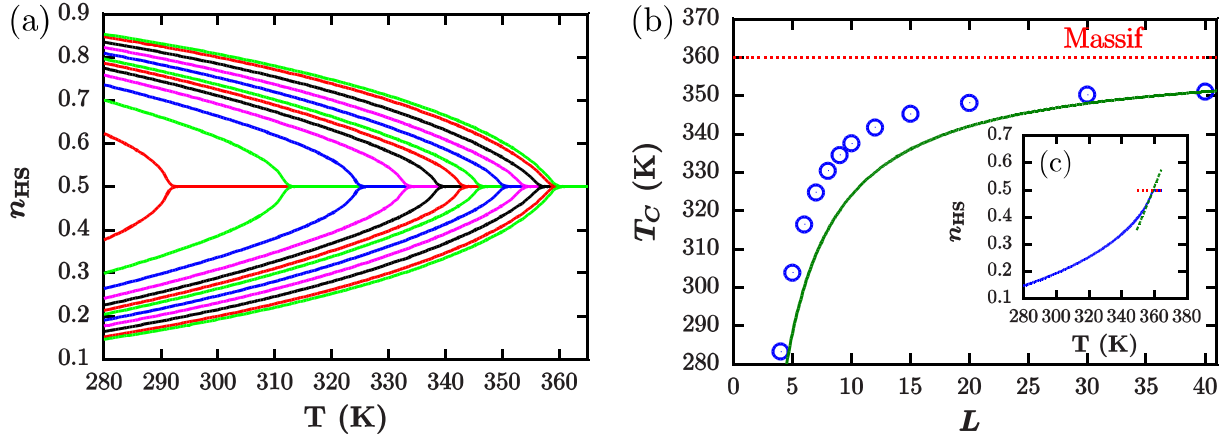


FIGURE II.8 – (a) Courbes du modèle à «champ nul» pour différentes tailles de particules cubiques avec, de droite à gauche, $L = 40, 30, 20, 15, 12, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4$ sites. Contrairement au cas du massif (voir figure I.11), la singularité en T_C disparaît. (b) Dépendance en taille de la température critique dans le cas du modèle d’Ising résolu en champ moyen inhomogène (cercle bleu) calculée numériquement à partir de l’équation II.38 et dans le cas du modèle d’Ising résolu en champ moyen avec défaut de coordination (courbe verte) déterminée à partir de l’équation II.39. (c) Du fait de la réduction de taille, l’énergie libre ne présente plus de comportement singulier à l’approche de la température critique. La température critique T_C a été estimée à l’aide des courbes du modèle à «champ nul» en prenant l’intersection avec l’axe des ordonnées de la tangente du point de pente maximale. Les valeurs ainsi obtenues sont surestimées et elles ont été normalisées en considérant que la valeur pour $L = 40$ est la même que dans le cas du défaut de coordination.

comme un terme d’ordre supérieur s’opposant au défaut de coordination en permettant au système de se maintenir dans un état d’énergie plus faible.

Dans le cadre du modèle d’Ising avec le terme de champ, cet effet peut également être observé pour la température de transition. L’évolution avec la taille de la température de transition a été déterminée analytiquement pour un défaut de coordination sans relaxation de surface par Muraoka *et al.* [100]. Les auteurs ont pris en compte la présence d’une fraction résiduelle en fixant les sites de surface dans l’état HS. Pour une particule cubique, ils obtiennent :

$$T_{1/2}(L) = T_{1/2}(\infty) - \frac{12J}{k_B \ln(g_{HS}/g_{BS})} \frac{1}{L-2} \quad (\text{II.40})$$

La figure II.9 montre l’évolution avec la taille des courbes de transition (a) et des températures de transition avec et sans relaxation (b). Pour les grandes tailles, la température de transition est la même. Progressivement, une différence apparaît avant de finir par disparaître pour les plus petites tailles. On peut s’attendre à ce que les effets de relaxation cessent lorsque la taille du système est de l’ordre de grandeur de la longueur de corrélation de la surface dans le massif. Il n’y a alors plus assez de couches moléculaires pour permettre la relaxation.

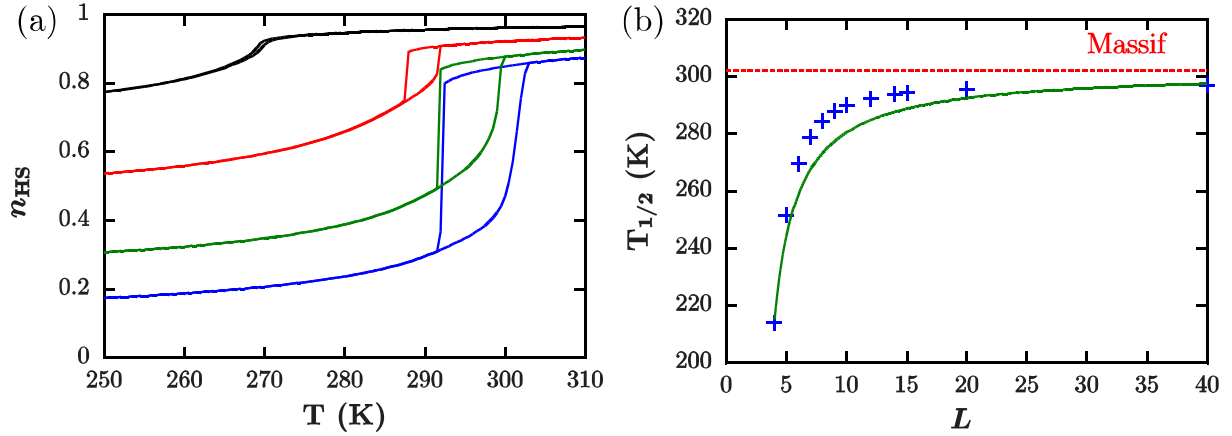


FIGURE II.9 – (a) Courbes de transition de spin pour différentes tailles $L = 40, 20, 10, 6$ sites dans le cadre du modèle d’Ising résolu en champ moyen inhomogène en bloquant les molécules en surface dans l’état HS. (b) Évolution de la température de transition avec la taille dans le modèle d’Ising résolu en champ moyen inhomogène (croix bleu) et dans le modèle d’Ising résolu en champ moyen avec défaut de coordination (courbe verte). La température de transition est estimée comme : $T_{1/2} = \frac{1}{2} (T_{1/2}^+ + T_{1/2}^-)$. La fraction HS en surface a été fixée en augmentant le rapport de dégénérescence des états électroniques des molécules en surface à $\ln(g_{HS}^S/g_{BS}^S) = 13.105$.

II.3.3 Relaxation de surface et profondeur des surfaces

II.3.3.1 Modèle d’Ising sans terme de champ

La longueur de corrélation de la surface dans le massif λ joue un rôle important dans les phénomènes de surface. En effet, elle détermine la taille à partir de laquelle le matériau voit ses propriétés significativement affectées par son environnement.

Dans le cas d’un modèle d’Ising sans terme de champ¹⁰ ($\Delta_{\text{eff}} = 0$), il est possible de déterminer de manière analytique λ dans l’approximation du champ moyen.

Par simplicité, considérons un plan semi-infini avec la présence d’une surface en $z = 0$. En considérant que l’aimantation est une observable continue, il est possible d’écrire pour z suffisamment grand (massif) :

$$m(z) = \tanh [\beta J (m(z - a) + 4m(z) + m(z + a))] \quad (\text{II.41})$$

et pour $z = 0$ (condition aux limites)

$$m(0) = \tanh [\beta (J_S 4m(0) + Jm(a))] \quad (\text{II.42})$$

avec a , le paramètre de maille du réseau et J et J_S respectivement, le couplage d’Ising du massif et en surface. Par ailleurs, dans la limite où la température tend vers la température

10. Il s’agit ici d’un cas d’école qui n’a pas de signification physique dans le cas de la transition de spin.

critique, il est possible de faire un développement limité de la tangente. Deux cas se présentent, lorsque $T \rightarrow T_C^-$ (phase ordonnée) et lorsque $T \rightarrow T_C^+$ (phase désordonnée). Dans le premier cas, il est nécessaire de faire un développement au troisième ordre :

$$m(z) = \frac{T_C}{6T} (m(z-a) + 4m(z) + m(z+a)) - \frac{\left(\frac{T_C}{6T} (m(z-a) + 4m(z) + m(z+a))\right)^3}{3} \quad (\text{II.43})$$

De plus a est suffisamment petit pour écrire :

$$m(z \pm a) \approx m(z) \pm \frac{\partial m}{\partial z}(z)a + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 m}{\partial z^2}(z)a^2 \quad (\text{II.44})$$

On obtient alors :

$$m(z) = \frac{T_C}{T} m(z) + \frac{T_C}{6T} a^2 \frac{\partial^2 m}{\partial z^2}(z) - \frac{1}{3} \left(\frac{T_C}{T}\right)^3 m(z)^3 \quad (\text{II.45})$$

Il s'agit d'une équation différentielle non linéaire. En supposant que les effets de relaxation sont faibles, il est possible de linéariser l'équation de la manière suivante :

$$m_V = \frac{T_C}{T} m_V + \frac{T_C}{6T} a^2 \frac{\partial^2 m}{\partial z^2}(z) - \frac{1}{3} \left(\frac{T_C}{T}\right)^3 m_V^2 m(z) \quad (\text{II.46})$$

avec $m_V^2 = 3 \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)$, la valeur de l'aimantation dans le massif dans la limite où $T \rightarrow T_C^-$. Finalement, une équation différentielle linéaire est obtenue :

$$-\lambda^2 \frac{d^2 m}{dz^2}(z) + m(z) = m_V \quad (\text{II.47})$$

avec

$$\lambda^2 = \frac{a^2}{6 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)} \quad (\text{II.48})$$

De façon similaire, une équation différentielle est obtenue pour les conditions aux limites :

$$-\eta \frac{dm}{dz}(0) + m(0) = 0 \quad (\text{II.49})$$

avec $\eta = \frac{a}{1-2(d-1)(J_S/J-1)}$. La solution prend la forme :

$$m(z) = m_V \left(1 - \frac{1}{1 + \eta/\lambda} e^{-z/\lambda}\right) \quad (\text{II.50})$$

Du fait de la forme de $m(z)$, il est possible d'identifier que λ correspond à la longueur de corrélation de la surface dans le massif et qu'elle diverge à l'approche du point critique (voir figure II.10). Ce comportement critique de la surface peut avoir d'importantes conséquences sur l'évolution des propriétés de l'ensemble du matériau à l'approche de la

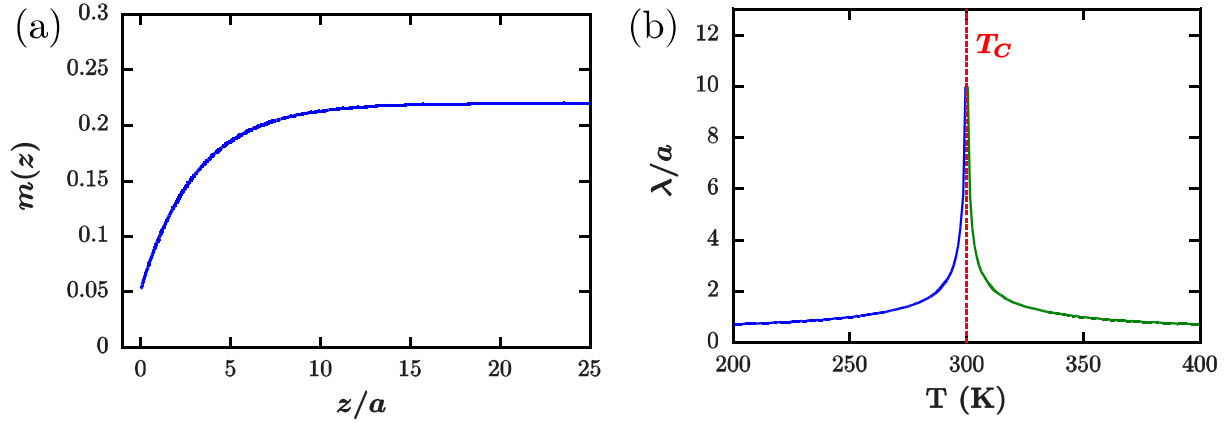


FIGURE II.10 – (a) Profil d’aimantation de la surface à $T = 295$ K. L’aimantation est plus faible en surface due au défaut de coordination. (b) Dépendance en température de la longueur de corrélation de la surface dans le massif. A la température critique $T_C = 6J = 300$ K, la profondeur des surfaces diverge.

transition.

Dans le second cas (phase paramagnétique), le résultat est très similaire. Les deux équations obtenues sont :

$$-\lambda^2 \frac{d^2 m}{dz^2}(z) + m(z) = 0 \quad (\text{II.51})$$

et

$$-\eta \frac{dm}{dz}(0) + m(0) = 0 \quad (\text{II.52})$$

avec $\lambda^2 = \frac{a^2}{6\left(\frac{T}{T_C} - 1\right)}$ et $\eta = \frac{a}{1+6(T/T_C-1)-4(J_S/J-1)}$. Dans ce cas, la solution est $m(z) = 0$ sauf lorsque J_S est suffisamment fort. Alors la température critique de surface est plus élevée que dans le massif. La transition n’a pas lieu à la même température en surface et en profondeur menant à une aimantation non nul en surface. Le comportement de la surface est alors qualitativement le même que dans le cas ferromagnétique.

II.3.3.2 Application à la transition de spin sans fraction résiduelle

Dans le cas d’école précédant, nous avons vu que la longueur de corrélation de la surface diverge à l’approche de la température critique. A présent, l’étude de la relaxation des surfaces est réalisée dans le cadre de la transition de spin. Nous verrons quelles peuvent être les conséquences sur les grandeurs thermodynamiques et donc sur la transition de spin.

Dans le cadre du modèle d’Ising résolu en champ moyen inhomogène appliqué à la transition de spin et considérant un plan infini de largeur $L = 20$ sites, l’épaisseur de la

surface est déterminée par un ajustement à l'aide d'une exponentielle décroissante :

$$m_i = Ae^{(i-1)a/\lambda} + B \quad (\text{II.53})$$

Cette fonction ajuste parfaitement le profil de l'aimantation qui garde le même comportement spatial que dans le cas sans champ. Les figures II.11(b) et II.12(b) montrent, respectivement, l'évolution avec la température de λ dans le cas d'une conversion de spin et dans le cas d'une transition de spin avec présence d'un cycle d'hystérésis. Les paramètres utilisés sont résumés dans la table II.3.

Conversion de spin			Transition de spin
J/k_B	=	40 K	70 K
Δ/k_B	=	1250 K	1250 K
$\ln(g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})$	=	4.1377	4.1377

TABLE II.3 – Paramètres du modèle.

A l'approche de la température de transition, la longueur de corrélation de la surface augmente jusqu'à diverger. Nous pouvons nous attendre à des phénomènes de relaxation plus fort lorsque λ est grand.

Il est possible de déterminer la contribution des relaxations de surface à l'énergie libre, l'énergie interne et l'entropie. Dans le cadre de ce modèle l'énergie libre s'écrit :

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L q_i J \mathcal{M}_i m_i - k_B T \sum_{i=1}^L \ln \left\{ 2 \cosh \left[\frac{1}{k_B T} \left(q_i J \mathcal{M}_i - \frac{\Delta - k_B T \ln(g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})}{2} \right) \right] \right\} \quad (\text{II.54})$$

De même, l'énergie interne et l'entropie sont :

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^L q_i J \mathcal{M}_i m_i + \sum_{i=1}^L \left(\frac{\Delta}{2} - q_i J \mathcal{M}_i \right) \tanh \left[\frac{1}{k_B T} \left(q_i J \mathcal{M}_i - \frac{\Delta - k_B T \ln(g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})}{2} \right) \right] \\ &= \sum_{i=1}^L \frac{\Delta - q_i J \mathcal{M}_i}{2} m_i \end{aligned} \quad (\text{II.55})$$

et

$$S = k_B \sum_{i=1}^L \ln \left\{ 2 \cosh \left[\frac{1}{k_B T} \left(q_i J \mathcal{M}_i - \frac{\Delta - k_B T \ln(g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})}{2} \right) \right] \right\} + \frac{1}{T} \sum_{i=1}^L \left(\frac{\Delta}{2} - q_i J \mathcal{M}_i \right) m_i \quad (\text{II.56})$$

Il est ensuite possible de définir les grandeurs en excès en retranchant les valeurs du matériau massif :

$$\mathcal{F}_{\Sigma} = \mathcal{F} - \mathcal{F}(\infty) = \mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{DC}} + \mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{relax}} + \mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{taille}} \quad (\text{II.57})$$

$$E_{\Sigma} = E - E(\infty) = E_{\Sigma}^{\text{DC}} + E_{\Sigma}^{\text{relax}} + E_{\Sigma}^{\text{taille}} \quad (\text{II.58})$$

$$S_{\Sigma} = S - S(\infty) = S_{\Sigma}^{\text{DC}} + S_{\Sigma}^{\text{relax}} + S_{\Sigma}^{\text{taille}} \quad (\text{II.59})$$

Ces termes en excès peuvent être décomposés en trois contributions : le défaut de coordination $\mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{DC}}$, les phénomènes de relaxation qui en découlent $\mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{relax}}$ et les effets à proprement parlés de taille $\mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{taille}}$. Dans cette approche en champ moyen, les effets de taille n'existent pas $\mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{taille}} = 0$. La contribution du défaut de coordination est calculée en considérant une aimantation homogène correspondante à celle du massif. Les équations sont les mêmes que précédemment si ce n'est que $\sum_{i=1}^L \{\dots\} = L\{\dots\}$ et $\mathcal{M}_i = m_i = m$. La contribution associée aux relaxations est déduite telle que $\mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{relax}} = \mathcal{F}_{\Sigma} - \mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{DC}}$.

Il est intéressant de noter que Chiruta *et al.* [144] ont étudié les conséquences des conditions aux bords libres sur l'hystérésis à l'aide d'un modèle de type Ising appliqué à une chaîne résolu analytiquement par la méthode des matrices de transfert. En particulier, ils ont identifié les contributions associées au matériau massif, aux surfaces (défaut de coordination et relaxation de surface) et aux effets de taille finie montrant ainsi que ces derniers étaient généralement négligeables.

Numériquement, nous avons considéré le cas d'une conversion de spin (voir figure II.11) et celui d'une transition de spin avec cycle d'hystérésis (voir figure II.12). Les figures II.11(c) et II.12(c) montrent l'énergie libre, l'énergie interne et l'énergie d'origine entropique à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température. Nous retrouvons le fait que l'état BS est favorable du point de vue de l'énergie interne tandis que l'état HS est favorisé par le terme entropique.

Pour ce qui est des quantités en excès, nous observons que l'énergie libre en excès est toujours positive et minimale à la température de transition avec une singularité dans le cas d'une transition du premier ordre. Ce comportement est qualitativement expliqué par le fait que dans le cas du défaut de coordination, l'énergie libre en excès due à la rupture d'une liaison est $\mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{DC}} = -Jm^2$. Ainsi, dans le cas d'une conversion de spin, l'énergie libre en excès a un comportement parabolique avec l'aimantation. Dans les deux cas étudiés, le défaut de coordination semble être la contribution dominante. Cependant, pour les transitions de spin du premier ordre, l'énergie libre en excès de relaxation $\mathcal{F}_{\Sigma}^{\text{relax}}$ prend de l'importance aux températures proches de la température d'équilibre.

En revanche, l'énergie interne en excès totale est beaucoup plus affectée par les effets de relaxation. En effet, elle suit le comportement de $E_{\Sigma}^{\text{relax}}$ aux abords de la température de transition, c'est-à-dire, entre 250 K et 350 K et tend vers E_{Σ}^{DC} à haute et basse température. Celle-ci vaut $E_{\Sigma}^{\text{DC}}(n_{\text{HS}} \pm 1) = J = 40$ K. La contribution des relaxations tend vers zéro loin de la transition. Ici, le lien entre l'énergie interne de relaxation et la profondeur des surfaces λ est évidente.

Pour ce qui est de l'entropie en excès, elle semble directement découler des relaxations

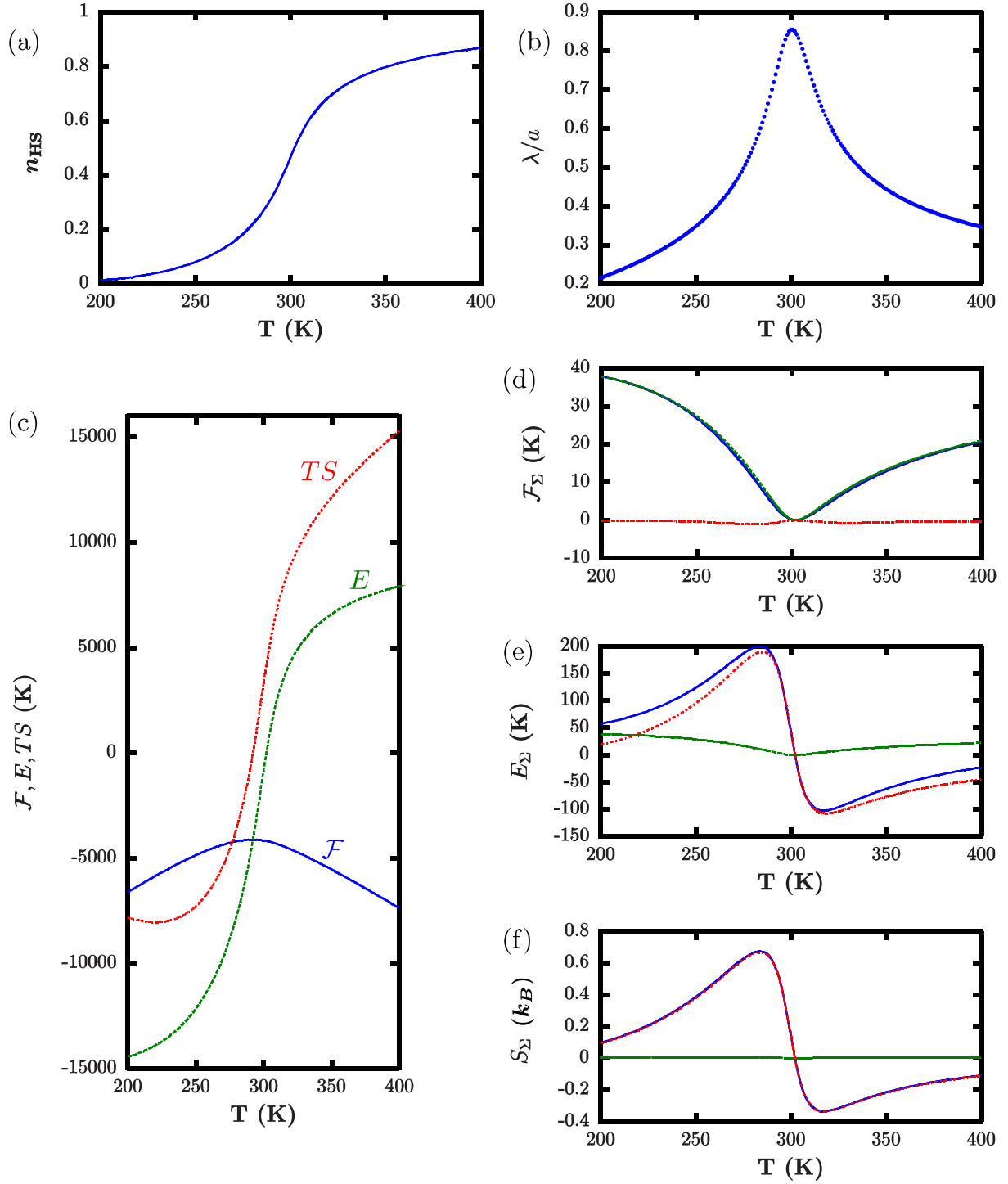


FIGURE II.11 – (a) Courbe de transition dans le cas d’une conversion de spin. (b) Dépendance en température de la longueur de corrélation des surfaces. (c) Énergie libre, énergie interne et énergie d’origine entropique en fonction de la température. (d) Énergie libre en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température. (e) Énergie en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température. (f) Entropie en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température.

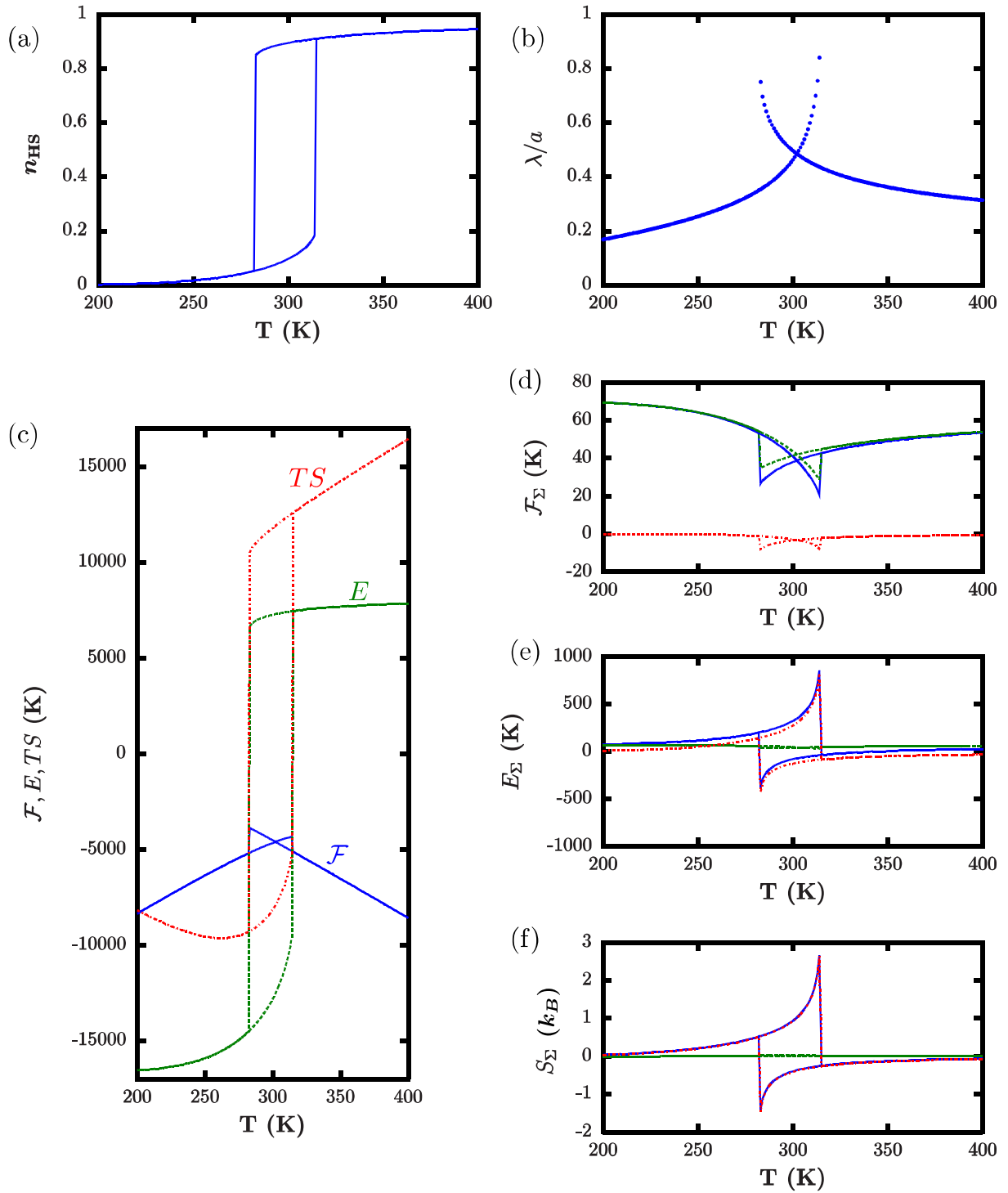


FIGURE II.12 – (a) Courbe de transition dans le cas d’une transition de premier ordre avec présence d’un cycle d’hystérésis. (b) Dépendance en température de la longueur de corrélation des surfaces. (c) Énergie libre, énergie interne et énergie d’origine entropique en fonction de la température. (d) Énergie libre en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température. (e) Énergie en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température. (f) Entropie en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température.

des surfaces. En effet, la contribution du défaut de coordination est quasi-nulle.

II.3.3.3 Application à la transition de spin avec fraction résiduelle

Pour faire apparaître la fraction résiduelle observée expérimentalement, plusieurs approches existent. Les premières consistent à fixer les spins en surface dans l'état HS [100, 105, 107] et peuvent être expliqués par un effet de passivation chimique. D'autres approches prennent en considération un changement des énergies du champ de ligands provoquant un abaissement de la différence d'énergie Δ entre les deux états moléculaires à température nulle [102]. En effet, au sein d'un cristal, une des contributions à Δ est due au réseau. Les molécules de surface n'étant pas situées dans le même environnement, un abaissement de la différence d'énergie entre les deux états de spin peut se produire¹¹. La température d'équilibre étant proportionnelle à $\frac{\Delta}{k_B \ln(g_{HS}/g_{BS})}$, les molécules en surface transitent à plus basse température, provoquant l'apparition d'une transition en deux étapes. Si la température de transition de la surface est suffisamment basse, nous retrouvons la fraction résiduelle observée expérimentalement.

Une autre façon de faire apparaître la fraction résiduelle de manière analogue est de jouer sur le terme entropique $k_B \ln(g_{HS}/g_{BS})$. Nous avons vu dans la section I.2.2.2 que dans l'approximation des basses fréquences, il pouvait être réécrit comme :

$$k_B \ln(g_{HS}/g_{BS}) = k_B \ln \left(\frac{g_{HSE}}{g_{BSE}} \left[\frac{\omega_{BS}}{\omega_{HS}} \right]^{15} \right) \quad (\text{II.60})$$

avec g_{HSE}/g_{BSE} , le rapport des dégénérescences électroniques qui vaut $3 \times 5 = 15$ dans le cas d'un octaèdre parfait et 5 dans le cas d'un octaèdre déformé et ω_{BS}/ω_{HS} le rapport des fréquences de vibrations intramoléculaires. Une augmentation de l'entropie intramoléculaire provoque une diminution de la température de transition. Par conséquent, la fraction résiduelle HS peut trouver son origine dans un changement des fréquences de vibrations des molécules de surface.

Une étude similaire à la précédente a été réalisée avec la présence d'une fraction résiduelle en surface. Celle-ci a été fixée en augmentant le rapport des fréquences de vibrations entre les deux états moléculaires pour les sites de surface. Les paramètres utilisés sont résumés dans la table II.4. L'énergie libre, l'énergie interne et l'entropie du défaut de coordination ont été calculés en considérant les sites en surface fixés dans l'état HS ($m = 1$).

Les figures II.13 et II.14 présentent les résultats pour, respectivement, le cas d'une transition graduelle et abrupte. La première observation qui peut être faite est une légère diminution de la température de transition ainsi que l'apparition d'une fraction résiduelle de 10% qui découle naturellement du fait que $L = 20$ et qu'il y ait deux sites en surface¹².

11. Il est également possible de considérer une augmentation de Δ . Cela mène à la création en surface d'une fraction résiduelle BS à haute température.

12. Un site à chaque extrémité.

Conversion de spin			Transition de spin
J/k_B	=	40 K	70 K
Δ/k_B	=	1250 K	1250 K
$g_{\text{HSE}}/g_{\text{BSE}}$	=	15	15
$\omega_{\text{BS}}^{\text{bulk}}/\omega_{\text{HS}}^{\text{bulk}}$	=	1.1	1.1
$\omega_{\text{BS}}^{\text{surf}}/\omega_{\text{HS}}^{\text{surf}}$	=	1.5	1.5

TABLE II.4 – Paramètres du modèle.

De plus, dans le cas de la transition de spin abrupte, il est possible d’observer un saut de la courbe de transition autour de 295 K (voir figure II.14(a)). Ce saut correspond à une transition partielle de la seconde et troisième couches et découle donc des effets de relaxation. En considérant l’évolution en fonction de la température de la fraction HS de chaque couche individuellement, il est possible d’observer une réduction de la largeur du cycle d’hystérésis importante pour la seconde couche et plus légère pour la troisième couche. La largeur du cycle d’hystérésis étant reliée au terme $2q_i J \mathcal{M}_i$ issu de l’expression II.38, il devient clair que les sites en surface dans l’état HS vont induire une diminution de la largeur du cycle d’hystérésis de la seconde couche (diminution de \mathcal{M}_i), puis de proche en proche, des couches inférieures jusqu’à converger vers la valeur du matériau massif.

Une autre observation intéressante est le comportement critique de la longueur de corrélation des surfaces λ à l’approche de la température de transition de la même façon que dans le cas sans fraction résiduelle en surface.

Bien que la présence des fractions résiduelles apparaissent clairement sur les courbes de transition, les comportements de l’énergie libre, de l’énergie interne et de l’entropie sont analogues au cas de la transition complète. Cela montre que le système (plan d’épaisseur L) est suffisamment grand en comparaison de λ pour que ses propriétés ne soient pas significativement modifiées par les surfaces. Il est cependant intéressant de noter que la considération des fractions résiduelles provoque un abaissement de l’énergie libre totale du système. La cause est une énergie libre en excès totale négative indiquant une surface énergétiquement plus stable. Nous pouvons voir que la contribution de l’énergie libre en excès de relaxation est très faible et tend vers zéro à haute température.

Pour ce qui est de l’énergie interne en excès, elle tend toujours vers J à haute température. En revanche, à basse température, elle devient élevée du fait de l’énergie des deux liaisons pendantes $2 \times \frac{J}{2}$, des deux molécules en surface dans l’état HS 2Δ et du coût énergétique pour la création de deux liaisons HS-BS, $2 \times 2J$. Ainsi elle tend vers $2\Delta + 5J$ ¹³. Ces grandes valeurs de l’énergie interne en excès sont contrebalancées par

13. Dans une approche très simplifiée où les relaxations ne sont pas considérées et seul les liaisons aux premiers voisins sont prises en compte, il est possible de définir les conditions pour que la fraction HS soit

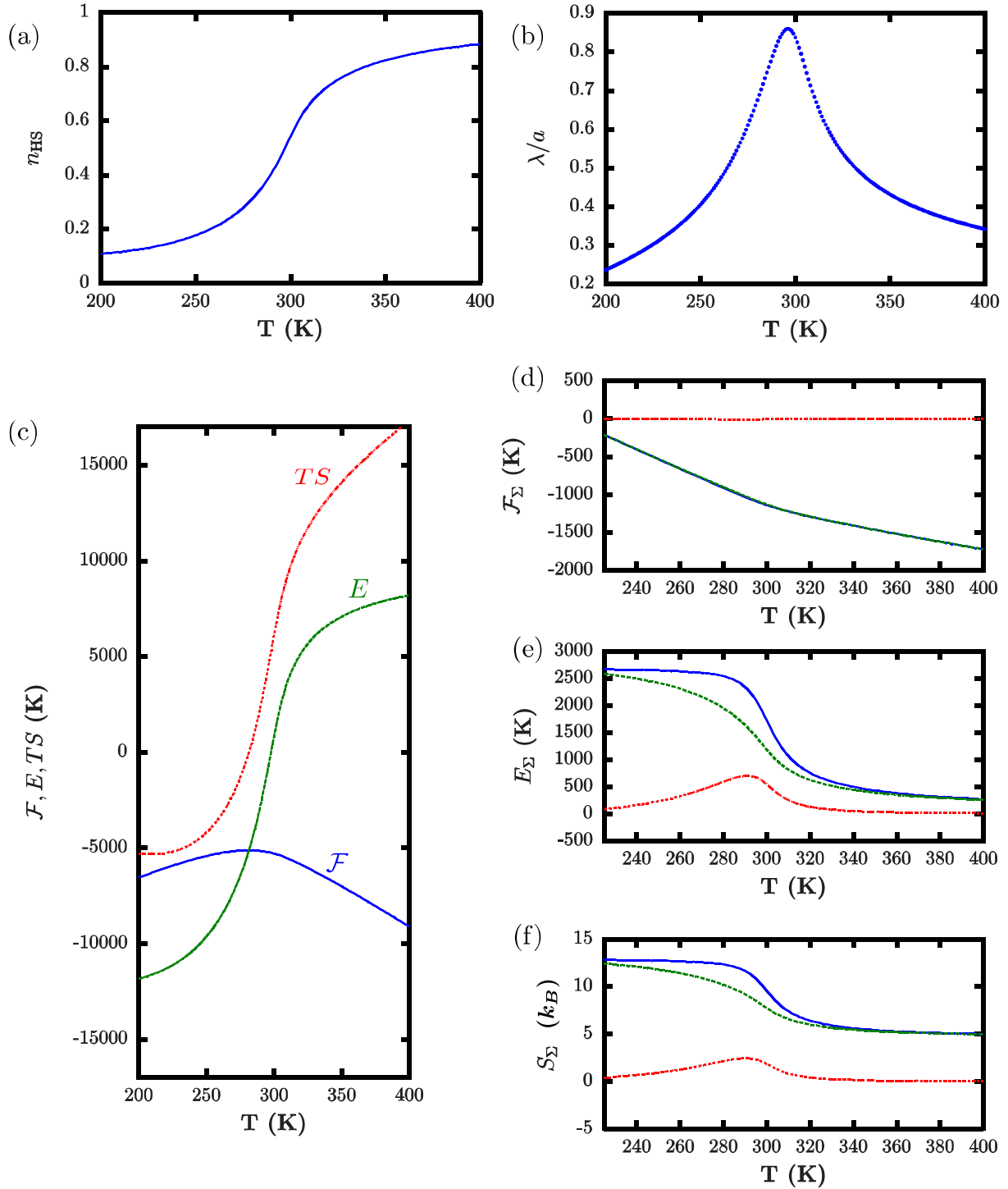


FIGURE II.13 – (a) Courbe de transition dans le cas d’une conversion de spin avec fraction résiduelle en surface. (b) Dépendance en température de la longueur de corrélation des surfaces. (c) Énergie libre, énergie interne et énergie d’origine entropique en fonction de la température. (d) Énergie libre en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température. (e) Énergie en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température. (f) Entropie en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température.

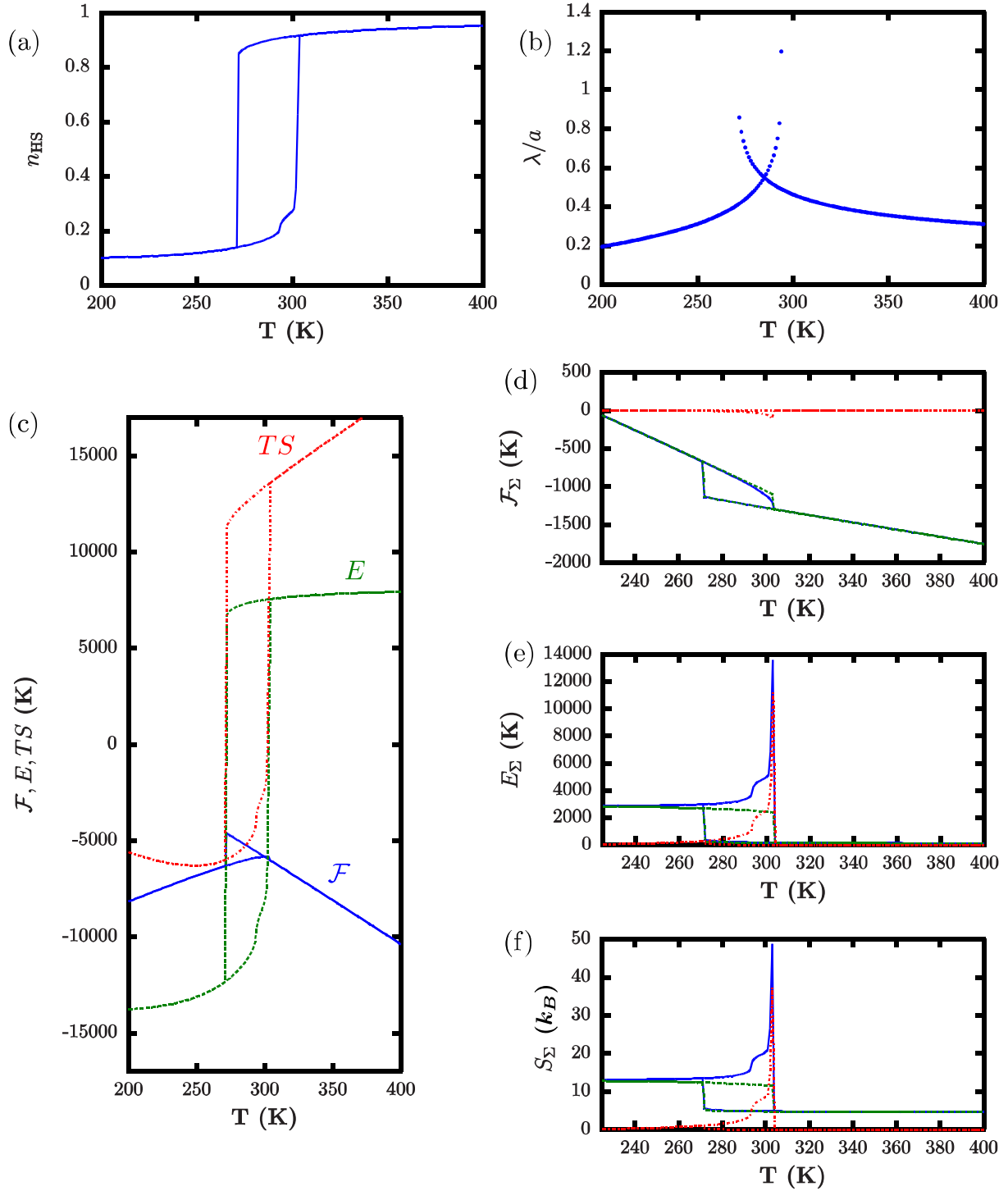


FIGURE II.14 – (a) Courbe de transition dans le cas d’une transition de spin du premier ordre avec fraction résiduelle en surface. (b) Dépendance en température de la longueur de corrélation des surfaces. (c) Énergie libre, énergie interne et énergie d’origine entropique en fonction de la température. (d) Énergie libre en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température. (e) Énergie en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température. (f) Entropie en excès totale (courbe bleu), contribution du défaut de coordination (tirets verts) et contribution des relaxations de surface (point-tirets rouges) en fonction de la température.

celles de l'entropie en excès que l'on peut supposer en grande partie issue de l'entropie de mélange due à la fraction HS en surface. Contrairement au cas de la transition complète, l'entropie en excès de relaxation est faible en comparaison de l'entropie en excès du défaut de coordination.

Finalement, la présence d'une fraction résiduelle HS en surface n'affecte que peu le comportement de la relaxation du système. Celle-ci reste conséquente à l'approche de la transition mais faible au delà. En revanche, nous observons une stabilisation de la surface dans le cas de la présence d'une fraction HS et des conséquences importantes sur l'énergie interne en excès et l'entropie en excès du défaut de coordination qui semble, loin de la transition, être la seule contribution pertinente.

II.3.3.4 Les fractions résiduelles BS

Dans cette section, nous n'avons pas discuté de la possibilité d'une fraction résiduelle BS. Celles-ci ont pourtant été observées à différentes reprises dans des nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ de la famille des clathrates de Hofmann [93, 94] en plus d'une importante fraction résiduelle HS. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer leur origine. Tout d'abord, elles peuvent provenir de défauts structuraux dues à un changement de morphologie des nano-objets. En effet, à l'approche du nanomètre, les nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ forment des agrégats. Ceux-ci présentent toujours un ordre structural mais leur morphologie est très éloignée du parallélépipède rectangle attendu.

Une autre hypothèse suggère que les centres métalliques bloqués dans l'état BS et dans l'état HS soient localisés sur des sites géométriques différents. Par exemple, dans le cas d'une particule cubique localisée dans une cavité sphérique, les centres bloqués dans l'état HS seraient localisés sur les faces, tandis que les centres bloqués dans l'état BS seraient localisés sur les arêtes du fait d'un effet de pression de la matrice. De nombreux autres exemples existent, cependant ces fractions résiduelles BS n'apparaissent de manière significative que dans les nanoparticules de quelques nanomètres. Par ailleurs, les mécanismes discutés dans ce chapitre peuvent également permettre d'expliquer leur présence.

bloquée en surface. En effet, l'énergie interne en excès associée au défaut de coordination dans le cas d'une fraction résiduelle HS s'écrit $E_{\Sigma}^{\text{DC}} = -A_{\text{H}} + 2(A_{\text{HB}} - A_{\text{B}}) + 2\Delta$ où A_{B} , A_{H} et A_{HB} sont respectivement les énergies de liaison entre deux sites dans l'état BS, entre deux sites dans l'état HS et entre un site dans l'état BS et un site dans l'état HS. En revanche, lorsqu'il n'y a pas de fraction résiduelle, l'énergie interne en excès vaut $-A_{\text{B}}$. Pour que la fraction résiduelle HS soit inactive, il faut donc :

$$-(A_{\text{H}} - A_{\text{B}}) + 2(A_{\text{HB}} - A_{\text{B}}) + 2\Delta < 0 \quad (\text{II.61})$$

Le premier terme $-(A_{\text{H}} - A_{\text{B}})$ correspond à la différence énergétique entre les deux états de spin associé à la liaison coupé lors de la création de surface. Le second terme $2(A_{\text{HB}} - A_{\text{B}})$ correspond à l'énergie d'interface HS-BS associée à la fraction résiduelle HS en surface. Le dernier terme 2Δ correspond à la différence d'énergie entre les deux états de spin de la molécule localisée en surface. Dans le cas du modèle d'Ising, $A_{\text{B}} = A_{\text{H}} = -A_{\text{HB}} = -J$ et par conséquent, la fraction résiduelle HS est nécessairement active.

II.4 Rôle des contraintes

D'autres approches permettent d'expliquer la présence d'une fraction résiduelle en surface. Dans cette section, il est considéré, dans le cadre d'un modèle spin-phonon, une particule carré constituée de deux types de centres métalliques dont un sans transition. Dans certaines situations, il est possible d'observer une transition de la surface à une température différente du cœur provoquant une transition en deux étapes.

II.4.1 Modèle et méthode numérique

II.4.1.1 Modèle

Jusqu'à présent, les interactions élastiques étaient limités aux premiers et seconds voisins. Ces derniers ne servaient qu'à maintenir la structure cubique. Tous les sites pouvaient être à leur position d'équilibre (ou presque). Dans cette situation, nous pouvons nous attendre à une quasi absence d'effets de contraintes de surface et à des effets de relaxation de surface sous estimées. Pour aller plus loin, les interactions jusqu'aux quatrièmes voisins sont pris en compte. Pour un soucis de gain de temps, le problème a été résumé en deux dimensions. Deux structures cristallographiques sont propices à la considération des interactions aux quatrièmes voisins : la structure hexagonale et la structure carré face centrée. Cette dernière a l'avantage de se rapprocher des réseaux de coordination à transition de spin de la famille des clathrates de Hofmann. En effet, ces composés bi- ou tri-dimensionnels, sont constitués de deux centres métalliques, dont l'un ne transite pas, reliés par un pont cyanide (CN) dans deux directions de l'espace. Dans la troisième direction de l'espace, on trouve deux situations :

- dans les composés 2D, les métaux de transition sont reliés, par exemple, à une molécule de pyridine [145].
- dans les composés 3D, les métaux de transition de couches 2D différentes sont reliés entre eux, par exemple, par une molécule de pyrazine pontante [146].

Nous faisons donc le choix de la seconde structure (carré face centrée) qui est très proche des clathrates de Hofmann 2D. La figure II.15 montre la maille d'un clathrate de Hofmann et le système simulé.

L'Hamiltonien du système est similaire à celui décrit par la relation II.16. Il est cependant important de préciser qu'un des deux sites ne transite pas. De plus, il faut considérer l'interaction entre deux sites avec transition (actifs), deux sites sans transition (inactifs) et entre un site avec transition et un site sans transition. Les paramètres du modèle sont résumés dans la table II.5. Les indices H et B désignent respectivement les sites avec transition dans l'état HS et dans l'état BS tandis que l'indice M désigne les sites sans transition.

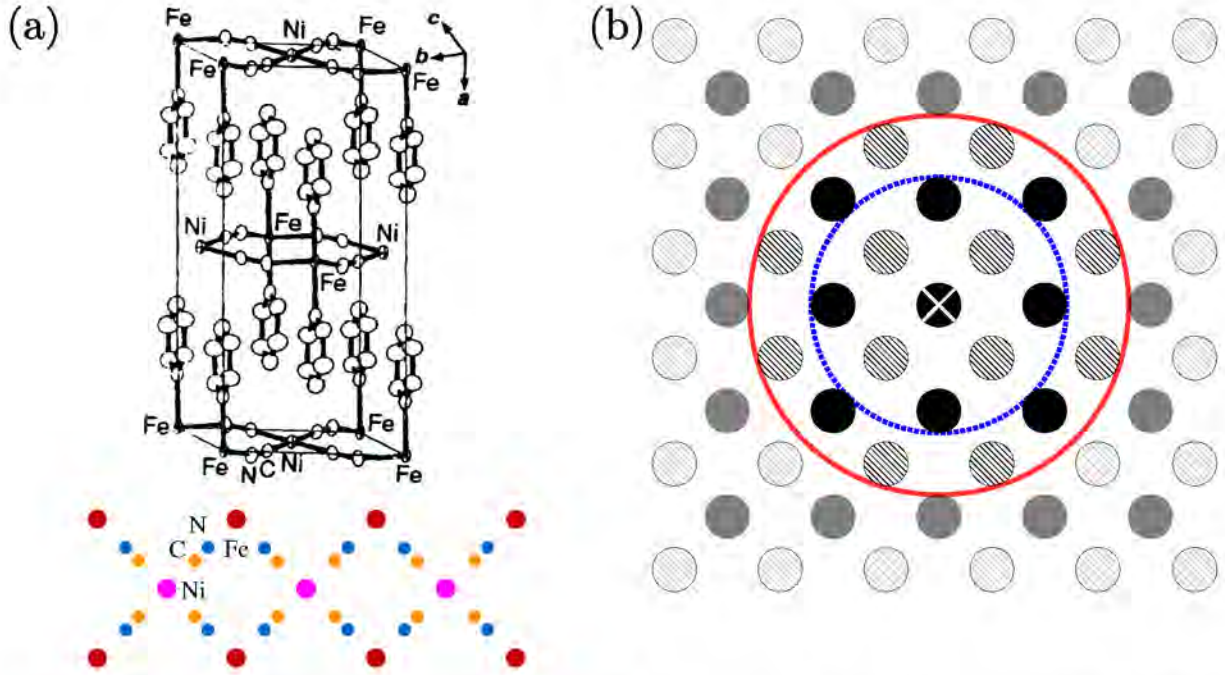


FIGURE II.15 – (a) Représentation de la maille du composé $[\text{Fe}(\text{pyridine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ de la famille des clathrate de Hofmann (haut) [145] et de sa projection en 2D (bas). Le réseau formé est un carré face centré. (b) Représentation schématique d'un exemple de particule de 6 sites d'arête utilisée dans les simulations MC. Les cercles pleins représentent les centres métalliques sans transition (inactifs) tandis que les cercles hachurés représentent les centres métalliques avec transition (actifs). Le cercle bleu en pointillé représente le rayon de coupure aux premiers et seconds voisins tandis que le rayon rouge prend en compte les troisièmes et quatrièmes voisins.

L'Hamiltonien totale du système s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{intra}} + \mathcal{H}_{\text{inter}} \quad (\text{II.62})$$

avec

$$\mathcal{H}_{\text{intra}} = \frac{1}{2} (\Delta - k_B T \ln (g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})) \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{II.63})$$

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} = \sum_{\langle i,j \rangle}^{\text{1iers}} V_{\text{él}}(\sigma_i, \sigma_j, r_{ij}) + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle}^{\text{2nds}} V_{\text{él}}(\sigma_i, \sigma_j, r_{ij}) + \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle}^{\text{3ièmes}} V_{\text{él}}(\sigma_i, \sigma_j, r_{ij}) + \sum_{\langle\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle}^{\text{4ièmes}} V_{\text{él}}(\sigma_i, \sigma_j, r_{ij}) \quad (\text{II.64})$$

où les différentes sommes s'appliquent de gauche à droite aux premiers, seconds, troisièmes et quatrièmes voisins. Le figure II.15(b) montre les voisins considérés. Δ et $g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}}$ sont choisis tel qu'un site isolé a une température de transition faible $T_{1/2} = \frac{\Delta}{k_B \ln (g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})} \approx 130$ K. Les distances d'équilibre entre sites de même type (actif-actif et inactif-inactif) sont définis égales et favorables à l'état BS. Cela peut s'interpréter par le fait que l'énergie du réseau stabilise l'état BS notamment du fait des distorsions de l'octaèdre qui apparaissent

Distances d'équilibre		Profondeurs des puits	
r_{HM}	$= 5.2 \text{ \AA}$	A_{HM}	$= 7200 \text{ K}$
r_{BM}	$= 5.0 \text{ \AA}$	A_{BM}	$= 7200 \text{ K}$
r_{MM}	$= 5.0\sqrt{2} \text{ \AA}$	A_{MM}	$= 7200 \text{ K}$
r_{HH}	$= 5.0\sqrt{2} \text{ \AA}$	A_{HH}	$= 7200 \text{ K}$
r_{BB}	$= 5.0\sqrt{2} \text{ \AA}$	A_{BB}	$= 7200 \text{ K}$
r_{HB}	$= 5.0\sqrt{2} \text{ \AA}$	A_{HB}	$= 7100 \text{ K}$
Paramètres intramoléculaires			
Δ	$= 1000 \text{ K}$	$\ln(g_{\text{HS}}/g_{\text{BS}})$	$= 7.6962$

TABLE II.5 – Paramètres du modèle. Les énergies ont été normalisées par k_B . Sauf indication contraire, les valeurs indiquées sont utilisées dans les simulations.

dans l'état HS.

II.4.1.2 Cartographie des pressions

Pour avoir une bonne représentation des phénomènes qui se produisent de manière spatiale dans la particule, nous nous intéressons à la pression locale.

La contrainte est une grandeur bien définie en mécanique des milieux continus. Cependant, il est possible de définir une contrainte locale à l'échelle d'un atome (contrainte atomique) ou d'un domaine spatial. Il existe différentes expressions de cette grandeur. L'une d'elle est la contrainte du Viriel $\Pi(\mathbf{r})$ qui est une généralisation du théorème du Viriel pour la pression des gaz et s'écrit comme [147, 148] :

$$\bar{\Pi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \left(-m_i \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ji} \otimes \mathbf{f}_{ji} \right) \quad (\text{II.65})$$

avec, m_i , \mathbf{v}_i et \mathbf{r}_i , respectivement, la masse, le vecteur vitesse et le vecteur position du site i et avec $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ et \mathbf{f}_{ji} le vecteur position et la force exercée par le site j sur le site i . La somme \sum_i est effectuée sur un domaine spatial Ω composé des sites i tandis que la somme $\sum_{j \neq i}$ est effectuée sur les sites interagissant avec le site i .

Dans cette expression, le premier terme représente la contrainte dynamique associée à un transfert de masse à travers l'interface du domaine tandis que le second est directement relié aux forces interatomiques. Dans de nombreux travaux [149–151], le premier terme est négligé, considérant que la contribution est faible dans le cas d'un solide (approximation adiabatique) ou considérant que cette définition de la contrainte n'est pas valide [152]. Dans ce dernier cas, une autre approche est utilisée pour déterminer la contrainte locale

en partant de la définition de la contrainte de Cauchy. Le résultat mène à une expression identique au second terme de l'équation II.65. Dans les deux cas, l'expression de la contrainte locale devient :

$$\bar{\sigma}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\Omega} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ji} \otimes \mathbf{f}_{ji} = -\frac{1}{2\Omega} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{f}_{ij} \quad (\text{II.66})$$

Dans le cadre des simulations Monte Carlo réalisées, la pression locale est évaluée en prenant la trace du tenseur des contraintes défini par l'équation II.66 pour un site¹⁴ :

$$\begin{aligned} p_i(\mathbf{r}_i)\Omega &= -\frac{1}{d} \sum_{k=1}^d \sigma_{kk} = -\frac{1}{d} \sum_{k=1}^d \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij}^k \otimes \mathbf{f}_{ij}^k \\ &= -\frac{1}{d} \sum_{j \neq i} \frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} \sum_{k=1}^d \mathbf{r}_{ij}^k \otimes \mathbf{r}_{ij}^k = -\frac{1}{d} \sum_{j \neq i} \frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} r_{ij} \end{aligned} \quad (\text{II.67})$$

avec V_{ij} le potentiel entre le site i et j . La somme $\sum_{k=1}^d$ est effectuée sur les différentes directions ($d = 2$ en deux dimensions). La pression locale est calculée pour chaque simulation puis moyennée.

Il a été montré que dans le cas où le domaine spatial considéré est suffisamment grand, la contrainte locale est en bon accord avec la contrainte globale [153]. Dans le cas présent, nous considérons le plus petit domaine possible, c'est-à-dire, un site. La valeur de contrainte locale n'a alors qu'une valeur qualitative. Le volume considéré dans ce cas est arbitraire. Nous choisissons donc le volume $\Omega = (r_{\text{HM}} + r_{\text{BM}})^2/4$. La pression atomique est positive ($p_i > 0$) lorsque le site i subit en moyenne une force répulsive de la part de ses voisins. En réponse, le site i exerce une contrainte de compression (négative). Elle est négative ($p_i < 0$) lorsque les voisins de i exercent sur i des forces attractives. En réponse, le site i exerce une contrainte de tension (positive). Quand la pression locale vaut zéro, il y a une compensation entre les potentiels répulsifs et attractifs.

II.4.2 Résultats

II.4.2.1 Portée des interactions

Les figures II.16(a) et (b) montrent les courbes de transition pour une particule composée de $L_{\text{SCO}} = 10$ sites avec transition et de $L_M = 9$ sites sans transition en considérant, respectivement, les interactions jusqu'aux seconds voisins et jusqu'aux quatrièmes voisins. Les deux courbes ont un comportement similaire et affichent une transition en deux étapes. Dans le premier cas, les transitions ont lieu autour de 157 K et 229 K tandis

14. Les simulations Monte Carlo ne donnent pas accès aux vitesses. Ainsi, il ne serait pas possible d'utiliser la définition II.65.

que dans le second cas, elles ont lieu autour de 180 K et 320 K. La considération des interactions plus longue portée mène donc à une augmentation de la température de transition importante (presque 100 K). Cette première observation peut être expliquée par le fait que les interactions aux troisièmes et aux quatrièmes voisins créent des contraintes de compression dans le réseau. La pression locale exercée sur les sites favorise l'état BS et induit une augmentation de la température de transition.

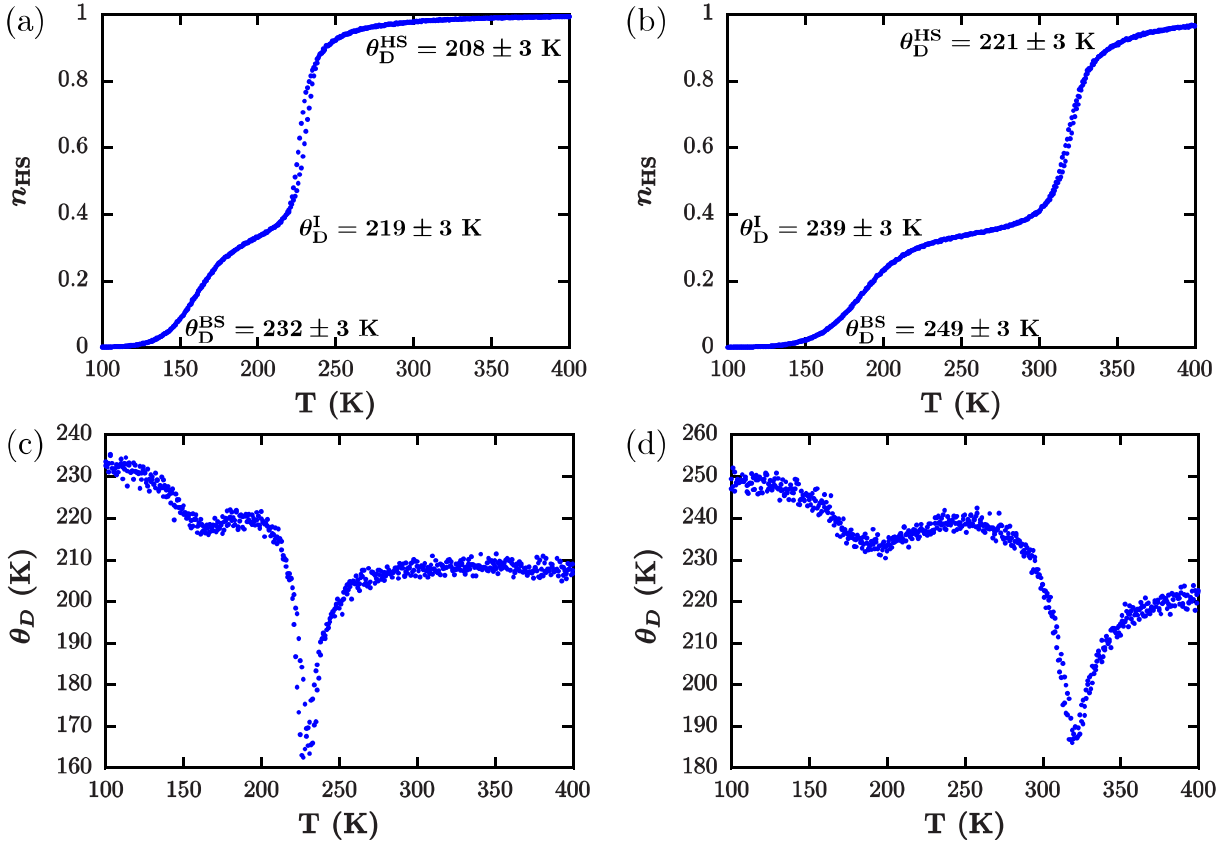


FIGURE II.16 – Courbes de transition pour une particule de $L_{SCO} = 10$ sites de transition d'arête pour des interactions allant jusqu'au seconds voisins (a) et jusqu'au quatrièmes voisins (b). La température de Debye en fonction de la température dans deux situations est présentée dans les figures (c) et (d). Les simulations ont été réalisées avec les paramètres présentés table II.5 et moyennée sur 4000 simulations indépendantes.

Les figures II.16(c) et (d) montrent l'évolution de la température de Debye en fonction de la température déterminée par la relation :

$$\theta_D = \sqrt{\frac{12E_r}{k_B \mathbf{k}^2}} \sqrt{\frac{T}{\langle u^2 \rangle}} \quad (\text{II.68})$$

De la même manière que dans la section précédente où nous avons vu que la longueur de corrélation divergeait et que les quantités en excès prenaient de l'importance à l'approche de la transition, nous observons un comportement critique de la température de Debye

à l'approche des températures de transition. La température de Debye étant reliée à l'inverse de l'amplitude de vibration pondérée par la racine de la température, elle est d'ordinaire constante avec la température dans l'approximation harmonique. Durant la transition, le changement de volume important se répercute sur l'amplitude de vibration et la différence énergétique entre les deux phases étant proche, les sites métalliques tendent à osciller d'un état à l'autre. Il paraît alors normal d'observer une variation importante de la température de Debye autour de la température de transition. Nous pouvons observer lors du passage de l'état HS vers l'état BS, une augmentation de la température de Debye de $\Delta\theta_D/\theta_D^{\text{HS}} \approx 11.5\%$ dans le cas où seuls les premiers et seconds voisins sont considérés et de $\Delta\theta_D/\theta_D^{\text{HS}} \approx 12.7\%$ lorsque les interactions jusqu'aux quatrièmes voisins sont comptabilisés. Dans ce dernier cas, le changement des propriétés vibrationnelles est plus important. De même, la température de Debye est globalement plus élevée. Cela est cohérent avec le fait que l'énergie de cohésion de la particule est supérieure.

II.4.2.2 Transition de surface

Nous nous focalisons sur le cas où les interactions sont considérés jusqu'aux quatrièmes voisins.

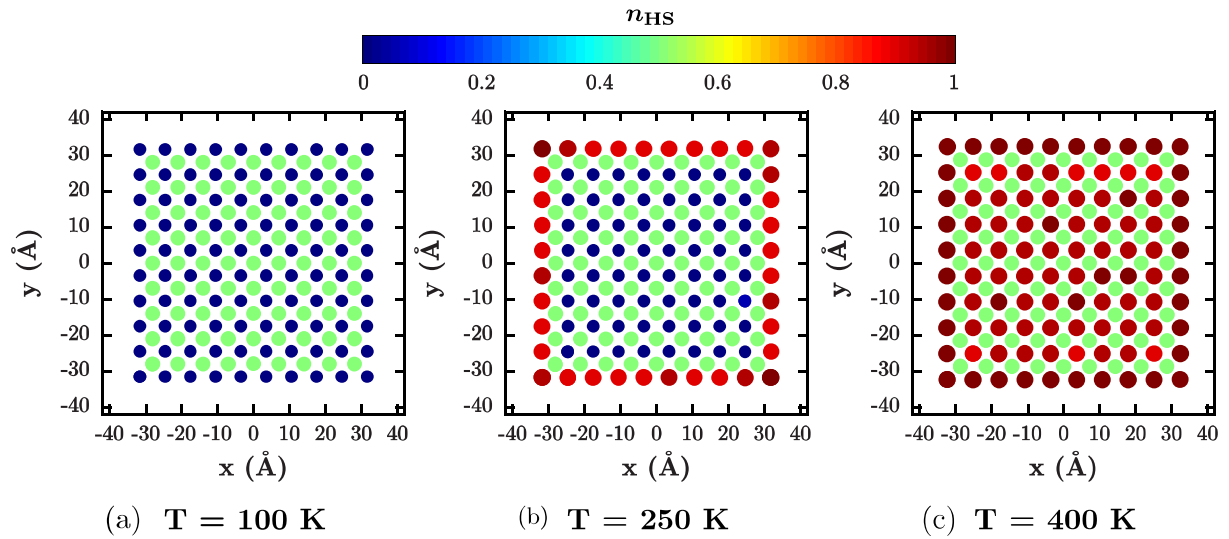


FIGURE II.17 – Cartographie de la fraction HS moyenne à 100 K (a), 250 K (b) et 400 K (c). La fraction HS des sites inactifs est fixée à 0.5 (vert).

La figure II.17 nous montre une cartographie de la fraction HS moyenne. Il est clair que la phase intermédiaire correspond à un système cœur-coquille où les sites en surface sont dans l'état HS tandis que les sites dans le cœur sont dans l'état BS. Cette transition en deux étapes comprend donc une transition de la surface à basse température puis une transition du cœur à plus haute température. La cartographie des pressions locales est un bon outil pour comprendre ce phénomène.

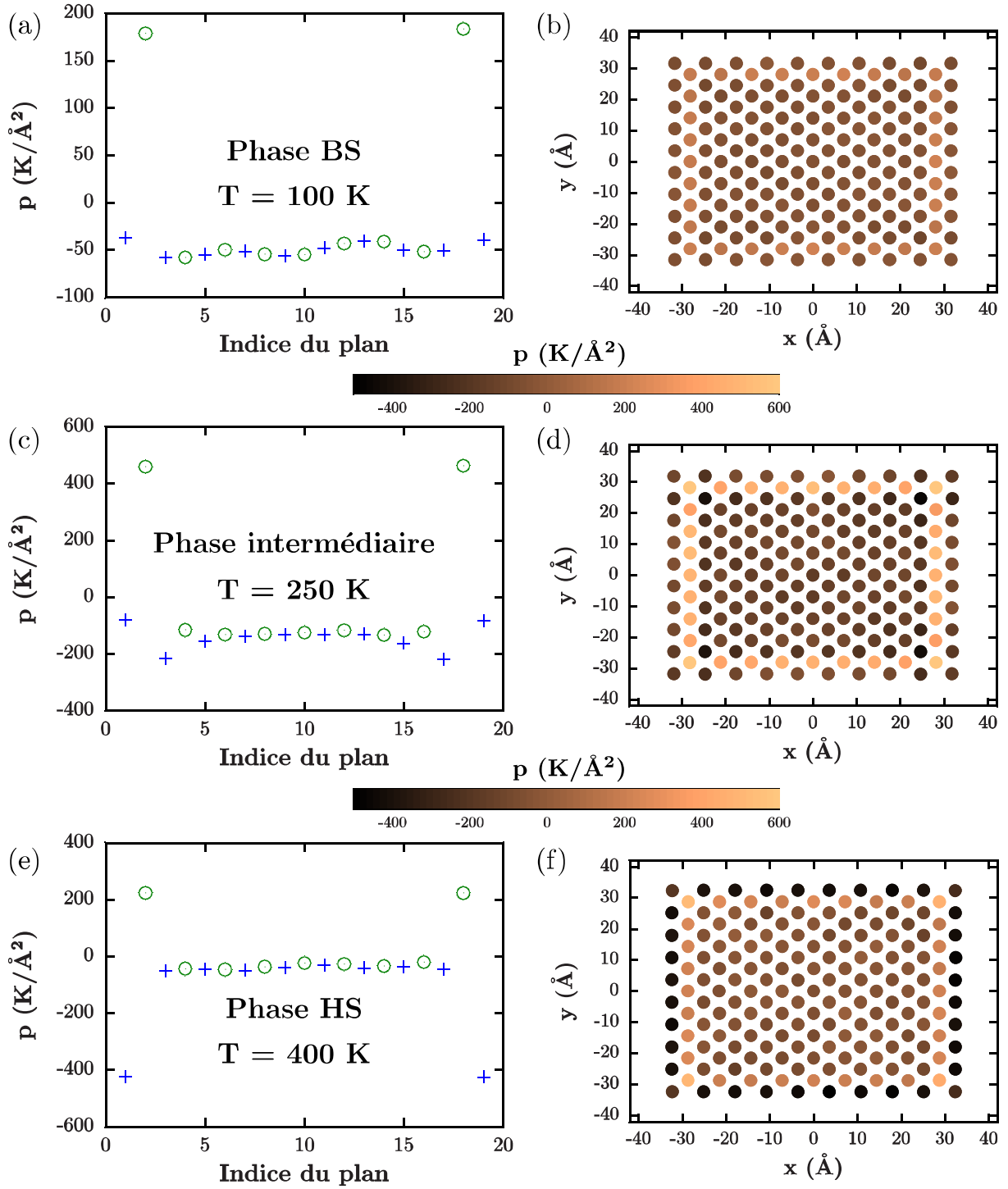


FIGURE II.18 – Profil (à gauche) et cartographie (à droite) des pressions locales pour une particule de $L_{SCO} = 10$ sites de transition d'arête à trois températures différentes. Sur les profils des pressions, les sites avec transition sont indiqués par les croix bleus tandis que les sites sans transition sont indiqués par les cercles verts.

La figure II.18 montre pour la phase BS, la phase intermédiaire et la phase HS, le profil et la cartographie des pressions locales. Une pression positive étant associée à une compression (potentiel répulsif) et une pression négative étant associée à une tension (potentiel attractif).

Sur les profils des pressions locales, il est possible d'observer un comportement commun aux trois phases. Le cœur de la particule est homogène du point de vue des pressions locales tandis que la première couche des sites sans transition est sous l'effet d'une compression. Ce phénomène est due à la prise en compte des interactions jusqu'au quatrièmes voisins.

Il est possible de le comprendre en considérant la phase BS. Dans cette situation, il n'y a pas de distinction entre les sites avec transition et sans transition : leurs paramètres sont identiques. Le seul effet est donc la considération des interactions jusqu'aux quatrièmes voisins et les contraintes qui en découlent. De manière générale, le potentiel de paire entre un site avec ses troisièmes et quatrièmes voisins est attractif. En effet, la distances entre deux sites interagissants est supérieure à la distance d'équilibre. Ils tendent à se rapprocher. En réponse, le potentiel de paire du site avec ses premiers et seconds voisins devient répulsif. La pression locale telle que définie ci-dessus mesure le caractère attractif (tension) ou répulsif (compression) de ces interactions.

Les liaisons pendantes induites par la création d'une surface modifient localement l'équilibre des forces provoquant une réduction du paramètre de maille en surface. Les sites actifs (avec transition) localisées à la surface ont tendance à subir une force de tension de la part des sites localisées dans le cœur. En revanche, les sites localisées juste sous la surface, c'est-à-dire, les sites inactifs (sans transition) de la seconde couche subissent des forces de compression, à la fois de la part des sites en surface mais également de la troisième et quatrième couches provoquant une forte augmentation de la pression locale. Il est intéressant de noter que pour les trois phases, il y a une alternance de compressions et de décompressions.

Dans la phase HS, la différence majeure est la forte contrainte de tension qui apparaît en surface. Cet effet s'explique par la différence des distances d'équilibre aux premiers voisins, qui augmente de 0.2 \AA , induisant une augmentation des forces attractives du cœur. La conséquence est une légère augmentation des contraintes de compression de la deuxième couche.

Finalement, dans la phase intermédiaire, il est possible d'observer une relaxation importante de la contrainte jusqu'à la troisième couche. Tandis que la contrainte en surface est similaire à celle du cœur, celle de la deuxième couche voit sa valeur doubler par rapport aux deux phases pures montrant le coût énergétique important de l'interface HS-BS¹⁵. La relaxation de la troisième couche peut être attribuée à la présence de l'interface HS-BS. Le

15. Dans le cas du modèle spin-phonon, l'énergie d'interface entre les deux états de spin a pour origine la différence des paramètres de maille des deux états de spin mais également une diminution de la profondeur du puits de potentiel.

phénomène à l'origine de cette transition de surface est la compétition entre la minimisation de l'énergie élastique intermoléculaire (réseau), et celle de l'énergie intramoléculaire (couplage électron-phonon).

Dans le cas considéré, les sites sans transition favorisent l'état BS d'un point de vue élastique. Nous avons vu que la conséquence est une augmentation de la température de transition. Cependant, les sites actifs localisés sur la surface possèdent beaucoup plus de degrés de libertés et sont ainsi moins influencés par les propriétés élastiques du réseau. Ils transitent donc à une température plus faible. Contrairement au cas présenté dans le modèle d'Ising où les propriétés intramoléculaires des molécules en surface étaient différentes de celle du cœur, ici, elles sont les mêmes.

II.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié les conséquences du durcissement et des relaxations des surfaces sur le phénomène à transition de spin et sur les grandeurs thermodynamiques en excès. Nous avons vu que la relaxation des surfaces provoque une modification en profondeur des propriétés du matériau et qu'il est possible de définir une longueur de corrélation λ des surfaces dans le massif. En l'absence de transition de phase, λ varie faiblement avec la température et il est possible de définir une taille limite en dessous de laquelle les propriétés de la surface prédominent. Nous avons ainsi pu voir qu'il est possible de compenser la diminution des effets collectifs due au défaut de coordination par une modification des propriétés des surfaces et ainsi conserver l'effet mémoire. Plus qu'une augmentation des constantes élastiques globales du matériau, c'est l'augmentation de l'énergie d'interface entre les deux états de spin qui explique ce regain de coopérativité. Les origines de l'augmentation de l'énergie d'interface sont multiples. Nous avons vu qu'une augmentation des constantes élastiques, une augmentation de l'énergie entre centres métalliques d'états de spin différents ou la présence d'une matrice rigide pouvait y parvenir.

Le rôle des relaxations de surface a été ensuite étudié dans le cadre d'un modèle de type Ising appliqué à la transition de spin et résolu dans l'approximation du champ moyen inhomogène. Nous avons pu observer que la relaxation de surface a tendance à compenser le défaut de coordination. La conséquence est une diminution de la taille à partir de laquelle les effets de surface deviennent dominant. La modification des propriétés devient cependant plus abrupte.

Par ailleurs, les quantités en excès de l'énergie libre, l'énergie interne et l'entropie ont été déterminées puis décomposées en deux contributions : la contribution du défaut de coordination et de la relaxation des surfaces. A haute et basse température par rapport à la température de transition, la contribution des relaxations de surface est négligeable

devant celle du défaut de coordination. En revanche, à l'approche de la température de transition, la contribution due aux relaxations de surface devient dominante et adopte un comportement critique peu importe les conditions en surface.

Finalement, pour prendre en compte la présence d'une fraction résiduelle HS à basse température, l'hypothèse d'une augmentation du rapport entre les fréquences des modes intramoléculaires BS et HS a été faite. La conséquence est une diminution de l'énergie libre en excès qui devient négative ainsi que l'apparition d'une transition en deux étapes. A basse température, la surface transite tandis qu'à plus haute température, c'est le cœur qui transite. Contrairement aux hypothèses où les molécules de surface sont inactives et bloquées dans l'état HS, ici, il est considéré que la fraction résiduelle HS observée expérimentalement est active. Sa température de transition, bien plus faible, rend difficile son observation expérimentale du fait notamment des effets de trempes.

Dans le cadre du modèle spin-phonon, une autre origine aux fractions résiduelles a été discuté. Il est considéré une molécule active et une molécule inactive formant un réseau carré face centré. Dans l'état BS, les propriétés élastiques des molécules actives et inactives sont les mêmes. La transition de spin vers l'état HS induit alors une forte augmentation de l'énergie élastique et l'apparition de contraintes au sein du réseau dont l'origine est la différence de propriétés élastiques entre les molécules dans l'état HS et les molécules inactives. Ce phénomène induit une stabilisation de l'état BS et donc une augmentation de la température de transition. Cependant, les molécules en surface disposent d'un plus grand nombre de degrés de libertés. Par conséquent, la relaxation de l'énergie élastique (et donc des contraintes) se fait efficacement. Ainsi, les surfaces ont une température de transition inférieure et nous pouvons observer une transition en deux étapes. De même que précédemment, si cette température est suffisamment faible, elle devient difficilement observable expérimentalement. Par ailleurs, il a été montré qu'il était possible de contrôler la température de transition en jouant sur l'environnement. Ainsi, un couplage de ces différents effets pourrait mener à fixer les molécules en surface dans l'état HS tout en les rendant inactive.

Dans les deux situations étudiées (modèle d'Ising et spin-phonon), la fraction résiduelle en surface prend son origine dans la forte inhomogénéité entre les propriétés de la surface et celles du cœur. Pour que les molécules en surface soient bloquées dans l'état HS, il ne suffit pas que la différence d'énergie des liaisons coupées/modifiées entre les deux états de spin soient en faveur de l'état HS. Il faut également qu'elle compense l'énergie d'interface associée à la création d'une liaison HS-BS. Cette compensation ne peut avoir lieu que pour des différences importantes entre la surface et le cœur.

Chapitre III

Étude expérimentale de la dynamique du réseau

III.1 Introduction

Expérimentalement, nous avons vu qu'une augmentation de la température de Debye est observée pour les plus petites nanoparticules (< 10 nm). Bien qu'elle soit souvent reliée aux constantes élastiques, sa définition première est une fréquence qui caractérise l'ensemble de la dynamique du réseau d'un matériau. En d'autres mots, dans le cadre d'un solide dont les propriétés vibrationnelles sont en bon accords avec le modèle de Debye, l'ensemble de ses propriétés vibrationnelles sont décrites par sa température de Debye.

Bien que les matériaux à transition de spin adoptent un comportement en bon accords avec le modèle de Debye à très basse fréquence ($\omega = v_D k$), ils sont loin d'être des solides de Debye. Pour comprendre la dynamique du réseau dans ces composés, il est nécessaire d'aller plus loin. Ce chapitre se focalise sur l'étude de la dynamique du réseau à l'aide de la diffusion nucléaire inélastique (Nuclear Inelastic Scattering (NIS) en anglais). Cette technique de spectroscopie est réalisée à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) localisé à Grenoble (France) et permet de sonder les modes basses fréquences dont les modes acoustiques.

Dans le domaine de la transition de spin, cette technique a déjà été utilisée, souvent en combinaison avec des simulations dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour étudier la dynamique du réseau à travers des études poussées des modes optiques [154–164]. Cependant, elle n'a jamais été utilisée pour étudier la partie acoustique qui permet l'obtention de la densité d'états vibrationnels à basse énergie et donc l'extraction de nombreux paramètres de la dynamique du réseau dont la vitesse du son. Dans ce chapitre, le principe de la technique de diffusion nucléaire inélastique et les grandes lignes du traitement des données associé seront décrits. Puis, le NIS sera exploité pour l'étude de la dynamique du réseau dans les deux états de spin permettant

ainsi l'extraction de la vitesse du son de Debye et l'estimation des modules élastiques. Finalement, les effets de réduction de taille et de matrice seront étudiés.

III.2 Technique expérimentale

Nous avons vu que la spectroscopie Mössbauer conventionnelle sonde les processus d'absorption nucléaire résonnant sans recul. L'avantage de cette technique est sa grande résolution due à un faisceau de photons de même énergie continu dans le temps. En plus de nous donner une information sur la structure hyperfine d'un solide, elle nous donne accès à la fraction résonnante f_{LM} permettant, entre autre, une estimation de la température de Debye.

La diffusion nucléaire réalisée à l'ESRF repose également sur l'effet Mössbauer. Sa force ne repose pas tant sur la résolution énergétique des photons incidents ($\Delta E \approx 100 - 1000$ meV) que sur la résolution temporelle et l'intensité du faisceau.

III.2.1 Principe de l'expérience

Pour comprendre les particularités de cette expérience, il faut savoir que l'ESRF est composé de deux anneaux : un anneau central (booster) qui accélère les électrons et un anneau extérieur (storage ring) qui stocke les électrons et maintient leur vitesse à l'aide de champs électriques et magnétiques. Un ensemble de lignes de lumière (beamline) est connecté à l'anneau de stockage et récupèrent les photons X émis lors de l'accélération ou décélération des électrons (équation de Larmor). Il est important de noter que les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage par pulse. La fréquence d'émission des pulses est de 352.2 MHz, soit un écart temporel entre deux paquets d'électrons de 2.839 ns [165]. De plus, il faut 2817 ns pour qu'un paquet d'électrons réalise le tour de l'anneau. Ainsi, l'anneau peut contenir jusqu'à 992 paquets d'électrons. Il existe différents modes de remplissage de l'anneau de stockage en fonction de la répartition des paquets d'électrons et de la quantité d'électrons dans un paquet. Chacun a ses avantages et inconvénients, le point important étant que la longueur des paquets d'électrons est de l'ordre de $t_p = 10 - 100$ ps en fonction du mode de remplissage. En comparaison, le temps de vie moyen de l'état excité d'un noyau de fer lors d'un processus Mössbauer est de $\tau \approx 68$ ns.

Sur la ligne de lumière ID18, le faisceau incident est polarisé et filtré de manière à avoir une lumière «blanche» centrée sur l'énergie de transition nucléaire du fer ($E_{\text{photon}} = 14.413(3)$ keV). Contrairement à la spectroscopie Mössbauer conventionnelle, l'objectif n'est pas de mesurer la transmission d'un faisceau de lumière continu bien résolu en énergie où à la fois les photons non diffusés et les photons diffusés sont comptés mais de ne compter que les photons diffusés. La technique de diffusion nucléaire repose sur sa résolution temporelle dont les facteurs limitant sont notamment la longueur du paquet

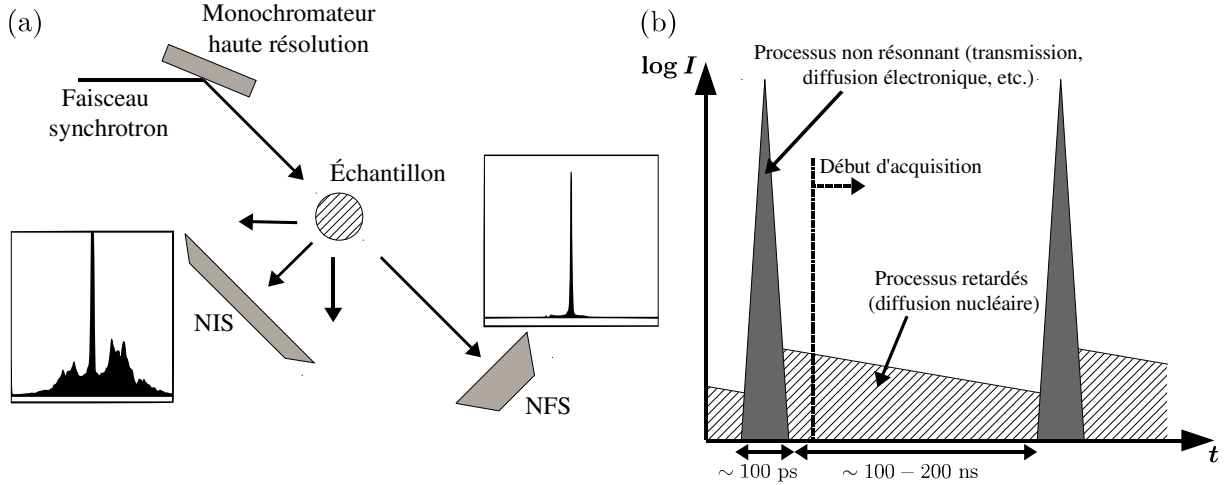


FIGURE III.1 – (a) Schéma du dispositif expérimental. (b) Spectre temporel schématisé du NFS. Après avoir traversé un monochromateur haute résolution, le faisceau atteint l'échantillon. Une partie du faisceau est alors absorbé tandis qu'une autre est transmise. L'acquisition débute après la fin des processus de diffusion électronique. Deux capteurs récupèrent alors les photons diffusés. Le premier récupère la diffusion élastique vers l'avant (capteur NFS) tandis que le second récupère la diffusion élastique et inélastique (capteur NIS). Il est ainsi possible d'obtenir les spectres NFS et NIS.

d'électron t_p et la capacité des capteurs dont la gamme de résolution accessible va de 0.1 à 1.0 ns. Du fait du temps de vie moyen important de la transition nucléaire ($\tau \gg t_p$), il est possible de ne démarrer l'acquisition qu'après le passage des photons non diffusés et les processus de diffusions électroniques dont le temps de vie est beaucoup plus court. Ainsi, les capteurs ne récupèrent que les photons issus des processus de diffusions élastiques ($\sim f_{LM}$) et inélastiques ($\sim 1 - f_{LM}$) [165].

Le schéma III.1 présente le principe du montage utilisé. Contrairement aux photons issus des processus inélastiques et donc incohérent qui diffuse selon un angle solide de 4π , les photons issus de la diffusion élastique peuvent laisser l'état quantique du système inchangé. Dans cette situation, ils sont diffusés vers l'avant (dans la même direction que le rayon incident). Deux capteurs sont donc utilisés. Le premier, situé loin de l'échantillon dans l'axe optique, récupère les photons diffusés de manière élastique vers l'avant : c'est la diffusion nucléaire vers l'avant (Nuclear Forward Scattering (NFS) en anglais). Le spectre obtenu est un pic centré autour de l'énergie de transition nucléaire E_0 . Le second capteur, proche de l'échantillon, récupère les photons diffusés de manière élastique et de manière inélastique dans les autres directions de l'espace. La partie centrale où $E_{\text{photon}} = E_0$ est associée à la diffusion élastique. La partie de droite où $E_{\text{photon}} > E_0$ correspond à la création de phonons (Stokes) tandis que la partie de gauche où $E_{\text{photon}} < E_0$ correspond à l'annihilation de phonons (anti-Stokes).

Cette technique a de nombreux avantages :

- Le NIS permet d’extraire la densité d’états vibrationnels partielle du fer. Contrairement à la diffusion inélastique des neutrons (INS), aucun modèle n’est nécessaire à son extraction. Cependant, le diagramme de bandes phononiques reste inaccessible.
- Le temps d’acquisition d’un spectre NIS (quelques heures) est plus court que celui d’un spectre INS.
- Du fait de la petite taille du faisceau, la quantité d’échantillon nécessaire est très faible ($\sim 1 - 10$ mg).
- Le NIS ne donne accès qu’à une densité d’états vibrationnels partielle (celle du ^{57}Fe). Dans notre cas, cela est plutôt un désavantage. Cependant, cela permet également une étude sélective, comme par exemple l’étude de la coquille d’un objet cœur-coquille.

III.2.2 Traitement des données

La transformation des spectres bruts obtenus en densités d’états vibrationnels (DOS) s’effectue à l’aide de codes fortran développés au sein de la ligne de lumière ID18 de l’ESRF à Grenoble. Nous n’aborderons que dans les grandes lignes la procédure pour transformer les spectres NIS et NFS brutes en une densité d’états vibrationnels. La référence [166] entre en détails tant sur la partie théorique que sur la partie numérique.

Une première phase de pré-traitement est effectuée pour rendre les données exploitables par le programme de traitement. Entre autre, il est effectué un traitement du bruit dans le but d’éviter les fluctuations trop importantes aux hautes énergies où l’amplitude des spectres devraient être faibles.

La seconde étape consiste à retrancher le pic élastique. Pour cela, il est nécessaire de normaliser le spectre d’absorption NIS $I_t(E)$ et la fonction instrumentale $P(E)$ donnée par le spectre NFS. Le spectre absorption totale, $I_t(E)$, devrait être proportionnel à la densité de probabilité d’absorption nucléaire $W(E)$:

$$\begin{aligned} \int I_t(E) dE &= \int (I_{\text{el}}(E) + I_{\text{in}}(E)) dE \\ &= I_0 \int W(E) dE = I_0 \int (W_{\text{el}}(E) + W_{\text{in}}(E)) dE \end{aligned} \tag{III.1}$$

avec I_0 une constante de proportionnalité et $\int W(E) dE = 1$. Cependant, du fait de la diffusion élastique vers l’avant et de la position du capteur, la pondération de la partie élastique n’est en réalité pas la même que celle de la partie inélastique. De ce fait, l’équation III.1 n’évalue pas de manière correcte le coefficient I_0 . Pour l’évaluer, il faut faire appel au moment d’énergie d’ordre 1. Dans le cas où la fonction instrumentale est correctement centrée en $E = 0$, les contributions positive et négative de la partie élastique

s'annulent et il est possible d'écrire :

$$\int I_t(E)EdE = I_0 \int W(E)EdE = I_0 \int W_{\text{in}}(E)EdE = I_0 E_r \quad (\text{III.2})$$

Il est ensuite choisi deux points $E_1 < 0$ et $E_2 > 0$ de part et d'autre du pic élastique d'intensités I_1 et I_2 . La contribution inélastique en zéro $I_{\text{in}}(E = 0)$ est déterminée par une interpolation linéaire. Le pic élastique est alors soustrait de la manière suivante :

$$I(E) = I_t(E) - \alpha P(E) \quad (\text{III.3})$$

avec α une constante déterminée telle que $I(0) = I_{\text{in}}(0)$. Cette procédure peut amener à des variations importantes de la partie centrale du spectre inélastique et il faut être prudent dans son exploitation.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas considéré l'influence de la fonction instrumentale. En réalité, le spectre d'absorption est convolué avec celle-ci :

$$I(E) = I_0 \int P(E')W_{\text{in}}(E - E')dE' \quad (\text{III.4})$$

Par ailleurs, la densité de probabilité d'absorption nucléaire peut s'écrire comme [167, 168]

$$W(E) = f_{LM} \left(\delta(E) + \sum_{n=1}^{\infty} S_n(E) \right) \quad (\text{III.5})$$

où $\delta(E)$ décrit la diffusion nucléaire élastique et $S_n(E)$ représente la diffusion nucléaire inélastique associée à la création ou l'annihilation de n phonons. Nous avons donc :

$$W_{\text{in}}(E) = f_{LM} \sum_{n=1}^{\infty} S_n(E) \quad (\text{III.6})$$

Le terme à un phonon s'écrit [168] :

$$S_1(E) = \frac{E_r \tilde{g}(E)}{E(1 - e^{\beta E})} \quad (\text{III.7})$$

avec $\tilde{g}(E)$ la densité d'états vibrationnels normalisée telle que :

$$\int_0^{\infty} \tilde{g}(E)dE = 1 \quad (\text{III.8})$$

$S_1(E)$ est la contribution dominante à basse température et en première approximation, la considération de $W_{\text{in}}(E) = S_1(E)$ permet d'extraire l'allure de la densité d'états vibrationnels. Dans l'approximation harmonique, les termes suivants s'expriment par la relation

récurrente suivante :

$$S_n(E) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} S_1(E') S_{n-1}(E - E') dE' \quad (\text{III.9})$$

L'extraction de la densité d'états vibrationnels passe donc par la détermination de la contribution à un phonon. Par conséquent, la dernière phase consiste, à l'aide d'une double transformée de Fourier, à procéder à la déconvolution du spectre d'absorption inélastique pour éliminer à la fois les processus à plusieurs phonons et la fonction instrumentale.

Dans tout le traitement présenté ci-dessus, nous avons considéré le cas d'une symétrie sphérique (isotrope) qui est valide pour un réseau de Bravais cubique. Dans le cas général, il est nécessaire de considérer le vecteur d'onde du rayon incident \mathbf{k} ainsi que les vecteurs de polarisation des modes de vibrations $\mathbf{e}_j(\mathbf{q})$ des atomes résonnants. Ces derniers dépendent de l'orientation cristallographique de l'échantillon. La densité d'états vibrationnels est alors pondérée par la projection des vecteurs de polarisation des phonons sur la direction du faisceau incident : on parle de densités d'états vibrationnels projetées (PDOS). Cependant, il a été observé que la PDOS et la DOS correspondent dans le cas d'échantillons polycristallins ou de poudres. Dans ce cas, la DOS obtenue est une moyenne sur l'ensemble des directions cristallographiques.

III.2.3 Grandeurs extraites

III.2.3.1 Extraction directe

Il y a deux façons d'extraire des quantités des données expérimentales : à partir des moments d'énergie de W_{in} (règle des sommes de Lipkin [169]) et à partir de la DOS [170]. La confrontation des deux permet de corroborer la validité des résultats. Le facteur Lamb-Mössbauer peut être extrait du moment d'énergie d'ordre zéro ainsi que de la densité d'états par les deux équations suivantes :

$$\int_{-\infty}^{\infty} W_{\text{in}}(E) dE = 1 - f_{LM} \quad (\text{III.10})$$

$$f_{LM} = \exp \left(-E_r \int_0^{\infty} \frac{\tilde{g}(E)}{E} \frac{1 + e^{-\beta E}}{1 - e^{-\beta E}} dE \right) \quad (\text{III.11})$$

L'équation III.10 nous rappelle que si les processus élastiques sont déterminés par f_{LM} , les processus non élastiques le sont par $1 - f_{LM}$. Nous avons vu que le premier moment d'énergie est relié à l'énergie de recul :

$$\int_{-\infty}^{\infty} W_{\text{in}}(E) E dE = E_r \quad (\text{III.12})$$

De même, à partir des moments d'ordre 2 et 3, il est possible de déterminer respectivement, l'énergie cinétique 1D moyenne et la constante des forces moyenne :

$$E_C = \frac{1}{4E_r} \int_{-\infty}^{\infty} W_{\text{in}}(E) (E - E_r)^2 dE \quad (\text{III.13})$$

$$\langle C \rangle = \frac{M}{\hbar^2 E_r} \int_{-\infty}^{\infty} W_{\text{in}}(E) (E - E_r)^3 dE \quad (\text{III.14})$$

De même, ces valeurs peuvent être déduites de la DOS :

$$E_C = \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \tilde{g}(E) E \frac{e^{\beta E} + 1}{e^{\beta E} - 1} dE \quad (\text{III.15})$$

$$\langle C \rangle = \frac{M}{\hbar^2} \int_0^{\infty} \tilde{g}(E) E^2 dE \quad (\text{III.16})$$

Dans l'approximation harmonique, la constante des forces devraient être constante avec la température. Cette grandeur est un bon outil pour vérifier la présence d'effets anharmoniques. De même à partir de la DOS, l'énergie interne u_N et l'entropie vibrationnelle s_N par atome de fer peuvent être déterminées :

$$u_N = \frac{3}{2} \int_0^{+\infty} \tilde{g}(E) E \frac{e^{\beta E} + 1}{e^{\beta E} - 1} dE \quad (\text{III.17})$$

$$s_N = 3k_B \int_0^{+\infty} \tilde{g}(E) \left[\frac{\beta E}{2} \frac{e^{\beta E} + 1}{e^{\beta E} - 1} - \ln(e^{\beta E/2} - e^{-\beta E/2}) \right] dE \quad (\text{III.18})$$

Finalement, le mouvement quadratique moyen est déterminé à partir de la fraction résonnante :

$$\langle \Delta u_{\text{Fe}}^2 \rangle = -3 \frac{\ln(f_{LM})}{k^2} \quad (\text{III.19})$$

III.2.3.2 Température de Debye

Il existe de nombreuses manières de calculer la température de Debye θ_D pouvant mener à des résultats très différents. Ces variations quantifient directement la pertinence de l'approximation de Debye. Dans le modèle de Debye, la densité d'états vibrationnels s'écrit :

$$\tilde{g}_D(E) = \begin{cases} \frac{V/N}{2\pi\hbar^3 v_D^3} E^2 = \alpha E^2 & \text{si } E \leq E_D \\ 0 & \text{si } E > E_D \end{cases} \quad (\text{III.20})$$

avec V , le volume du cristal, N le nombre d'atomes, v_D la vitesse du son de Debye et $E_D = \hbar\omega_D = k_B\theta_D$ l'énergie associée à la température de Debye. La température de Debye

θ_D peut être calculée via les moments d'énergies de la densité d'états.

$$k_B\theta_D(v_D) = \left(\frac{3}{\alpha}\right)^{1/3} = \left(3\frac{E^2}{\tilde{g}_D(E)}\right)^{1/3} \quad (\text{III.21})$$

$$k_B\theta_D(\langle E_{ph} \rangle) = \frac{4}{3} \int_0^\infty \tilde{g}_D(E) E dE = \frac{4}{3} \langle E_{ph} \rangle \quad (\text{III.22})$$

$$k_B\theta_D(\langle E_{ph}^2 \rangle) = \sqrt{\frac{5}{3} \int_0^\infty \tilde{g}_D(E) E^2 dE} = \sqrt{\frac{5}{3} \langle E_{ph}^2 \rangle} \quad (\text{III.23})$$

Ces trois relations devraient être équivalentes pour des solides de Debye. Dans le cas des composés à transition de spin $\tilde{g}(E) \neq \tilde{g}_D(E)$. Par conséquent, les trois relations ne donneront pas le même résultat. Une quatrième méthode qui peut être utilisée se base sur la connaissance du facteur Lamb-Mössbauer expérimental f_{LM}^{exp} . Nous avons vu, au chapitre II, que la fraction résonnante $f_{LM}(\theta_D)$ est reliée à la température de Debye par l'équation II.10. Il s'agit alors de trouver la température de Debye telle que $f_{LM}(\theta_D) = f_{LM}^{exp}$.

III.2.3.3 Vitesse du son de Debye et modules élastiques

A partir de la relation III.20, la vitesse du son de Debye peut être extraite :

$$v_D = \left(\frac{V}{N} \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{E^2}{\tilde{g}(E)} \right)^{1/3} \quad (\text{III.24})$$

Dans le cadre du NIS, cette équation peut être utilisée lorsque le comportement de la DOS est similaire au modèle de Debye. Par ailleurs, Y. Hu *et al.* ont montré qu'il était nécessaire d'ajouter une correction à l'équation III.24 pour prendre en compte la proportion d'atomes non résonnants [171]. Dans le cas d'un échantillon isotrope ou polycristallin, la correction s'effectue simplement par la multiplication de l'équation III.24 par le rapport \tilde{m}/m où \tilde{m} est la masse de l'atome résonnant (^{57}Fe) et m est la masse atomique moyenne. La vitesse du son peut alors se réécrire comme :

$$v_D = \left(\frac{\tilde{m}}{\rho} \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{E^2}{\tilde{g}(E)} \right)^{1/3} \quad (\text{III.25})$$

avec $\rho = Nm/V$, la masse volumique de l'échantillon. Cette formulation a été utilisée pour la détermination de la vitesse du son pour des matériaux variés dont la myoglobine, une protéine présente dans le sang [172].

La vitesse du son de Debye nous donne une information sur les propriétés vibrationnelles du matériau et peut être reliée, à l'aide des équations de Navier, au module d'Young.

En effet, pour un milieu infini, les vitesses du son longitudinal v_l et transverse v_t sont :

$$v_l = \sqrt{\frac{Y(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)\rho}} \quad (\text{III.26})$$

$$v_t = \sqrt{\frac{Y}{2(1+\nu)\rho}} \quad (\text{III.27})$$

avec ν le coefficient de Poisson. Par ailleurs, la vitesse du son de Debye est définie comme ¹

$$\frac{1}{v_D^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \quad (\text{III.31})$$

Le module d'Young est donc relié à la vitesse du son de Debye par l'expression :

$$Y(\nu, \rho, v_D) = \left(\frac{2\beta_1 + \beta_2}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \rho v_D^2 \quad (\text{III.32})$$

avec

$$\begin{aligned} \beta_1 &= [2(1+\nu)]^{\frac{3}{2}} \\ \beta_2 &= \left[\frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{1-\nu} \right]^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

De même, le module de compressibilité isostatique peut être déterminé par la relation :

$$B = \frac{Y}{3(1-2\nu)} \quad (\text{III.34})$$

III.2.4 Présentation des échantillons

Le composé sur lequel a été réalisé le NIS est le composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ de la famille des clathrates de Hofmann. Les échantillons étudiés ont été synthétisés par Haonan Peng et Lionel Salmon à l'aide de techniques de nano-émulsion (micelle-inverse). Différentes tailles de particules situées dans une matrice d'AOT (surfactant) ont été obtenues en jouant sur la température de réaction et la concentration des réactifs. La procédure

1. Cette relation découle de la détermination de la densité d'états dans le modèle de Debye. Soient $g_t(\omega)$ et $g_l(\omega)$, les DOS associées aux branches acoustiques transversales $\omega = v_t k$ et longitudinales $\omega = v_l k$ telles que :

$$g_t(\omega)d\omega = 2 \frac{L^3}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{2}{v_t^3} \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 d\omega \quad (\text{III.28})$$

$$g_l(\omega)d\omega = \frac{L^3}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{v_l^3} \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 d\omega \quad (\text{III.29})$$

avec L , la taille du réseau. Alors, dans le modèle de Debye, la densité d'états s'écrit :

$$g(\omega) = g_l(\omega) + g_t(\omega) = \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 = \frac{3}{v_D^3} \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 \quad (\text{III.30})$$

est décrite dans la référence [94]. Dans le but d'étudier les effets de matrice, des nanoparticules dans une matrice de chitosan (biopolymère) ont été synthétisée selon la méthode présentée dans la référence [93]. Le NIS reposant sur l'effet Mössbauer, le temps d'acquisition des spectres diminue fortement lorsque les échantillons sont enrichis en ^{57}Fe . Il a donc été réalisé une étape supplémentaire associée à la préparation du sel de fer. Malgré un enrichissement quasi-total, il faut compter plusieurs heures (4 à 8 heures en fonction du mode de remplissage de l'anneau) pour obtenir un spectre d'absorption exploitable.

Les échantillons ont par la suite été caractérisés. La figure III.2 montre sur la gauche les images de microscopie électronique en transmission (TEM) obtenues et sur la droite la distribution de taille extraite. Nous pouvons voir que nous avons des nanoparticules de 51 (**50@AOT**), 17.1 (**17@AOT**), 3.8 (**4@AOT**) et 2.3 nm (**2@AOT**) avec une distribution de taille caractérisée par un écart-type de l'ordre de 30 % de la taille moyenne. Dans le cas de la matrice de chitosan, la synthèse ayant lieu dans les pores du polymère, une taille de 3.8 nm est attendue avec un écart-type de l'ordre de 1 nm. Nous nous référerons à cet échantillon comme **4@chitosan**.

Des mesures magnétiques ont ensuite été réalisées (squid) permettant de vérifier la présence d'une transition de spin et de déterminer la température de transition. L'échantillon **50@AOT** présente une température de transition autour de 285 K avec un cycle d'hystérésis de 4 K de large. La réduction de la taille entraîne la perte du cycle d'hystérésis et s'accompagne, jusqu'à 3.8 nm, d'une diminution de la température de transition. Finalement, l'échantillon **2@AOT** montre une réaugmentation de sa température de transition. En comparaison, l'échantillon **4@chitosan** présente une température transition autour de 285 K avec un cycle d'hystérésis de 10 K de large [93].

La proportion de centres actifs et inactifs peut généralement être estimée à l'aide de la spectroscopie Mössbauer. Cependant, l'enrichissement en ^{57}Fe augmente l'épaisseur d'absorption de manière trop importante. Le signal devient trop faible et les spectres obtenus sont inexploitable. Toutefois, ces mesures ont été réalisées avec succès dans le cadre des échantillons non-enrichis où des nanoparticules de 70 nm montrent une transition quasi-complète tandis que les nanoparticules de 2 nm ne semblent avoir que 10 % de centres métalliques actifs [94]. Nous pouvons nous attendre à un comportement similaire dans notre cas.

La dernière technique utilisée est la spectroscopie Raman. En plus de vérifier d'une autre manière la présence de centres actifs et donc d'une transition, les spectres Raman donnent une information sur la dynamique du réseau complémentaire au NIS. Les figures III.4(a) et (b) présentent respectivement les spectres Raman à basse température (\sim BS) et à haute température (\sim HS).

L'ensemble des modes de vibrations observées est indexé dans la référence [20] pour le matériau massif. Usuellement, la transition de spin est suivi via les intensités relatives des modes de stretching $\nu_{\text{ring}} \approx 1030 \text{ cm}^{-1}$ et de bending $\delta_{\text{CH}} \approx 1230 \text{ cm}^{-1}$ de la molécule

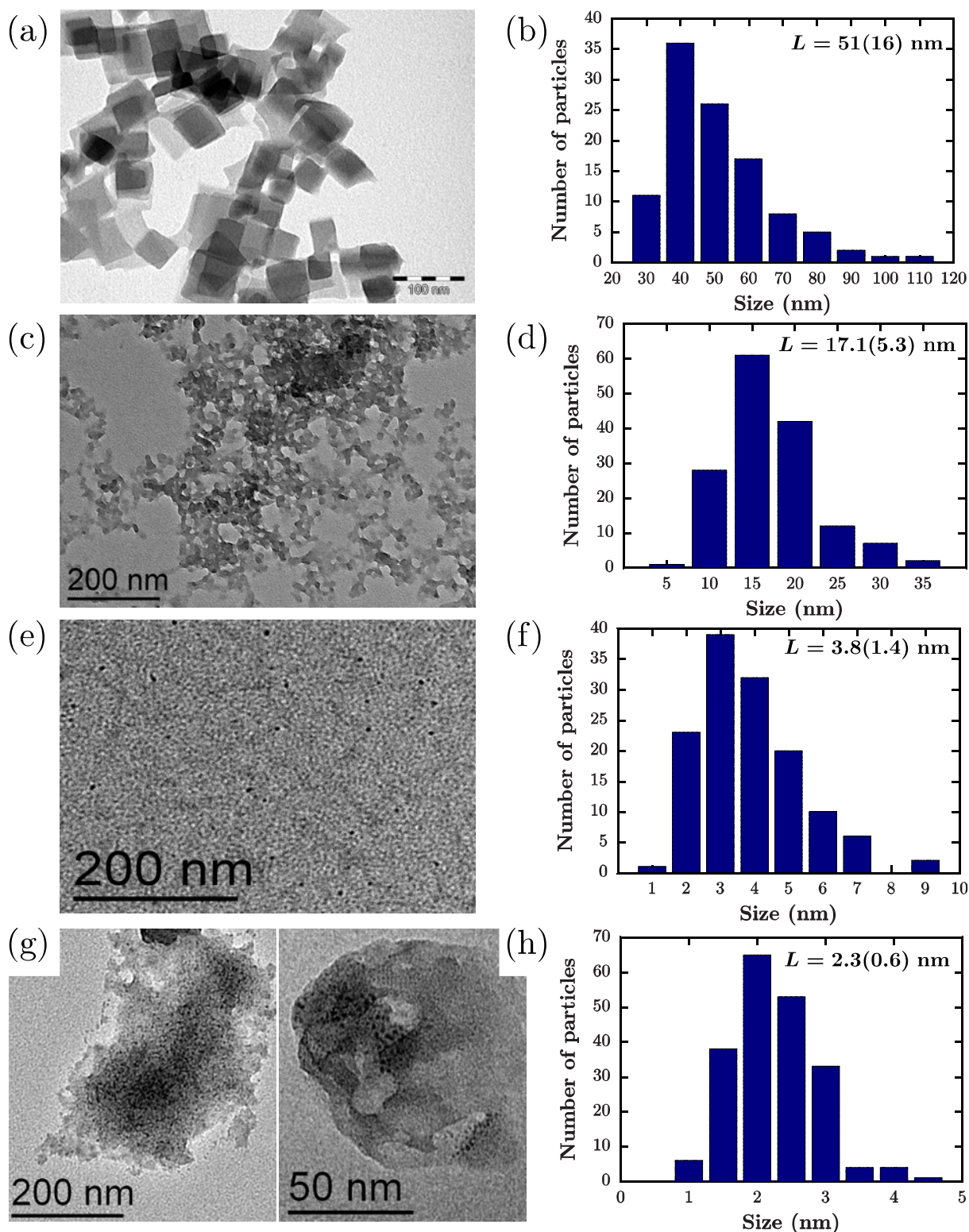


FIGURE III.2 – Images TEM et distributions de taille associées des nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ de 51 (a-b), 17.1 (c-d), 3.8 (e-f) et 2.3 (g-h) nm. La taille moyenne L et la taille moyenne pondérée par le volume d'un cube telle que $L_V = \sqrt[3]{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N L_i^3}$ sont indiquées. L'écart-type associé à la distribution de taille est indiqué entre parenthèse.

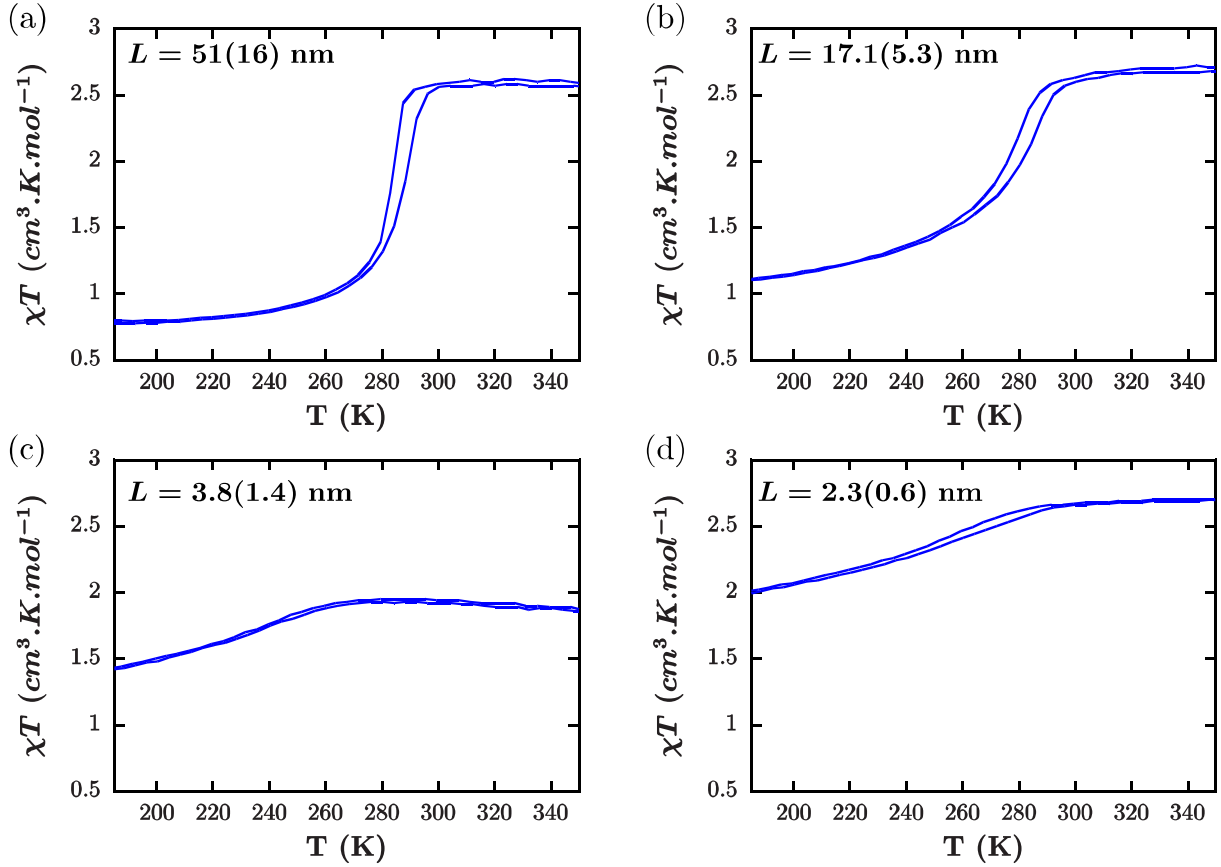


FIGURE III.3 – Produit de la susceptibilité magnétique et de la température en fonction de la température pour des nanoparticules du composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ de 51 (a), 17.1 (b), 3.8 (c) et 2.3 (d) nm dans une matrice d'AOT.

de pyrazine. Dans l'état HS (resp. BS), le mode ν_{ring} a une intensité bien inférieure (resp. supérieure) au mode δ_{CH} . La première chose surprenante qui est observée est la similitude des spectres avec la réduction de la taille. Excepté pour le spectre du **2@AOT** dans l'état BS qui semble être un mélange des spectres HS et BS, les spectres des autres échantillons affichent des pics d'intensités relatives similaires. Aucun mode associé aux surfaces n'est observé contrairement au cas des échantillons des analogues de bleu de Prusse où une réduction en surface se produit [111]. De même, la fraction résiduelle HS n'apparaît que pour l'échantillon **2@AOT**. Cela peut s'expliquer par les règles de sélection du Raman. Certains modes peuvent diffuser très mal voir ne pas diffuser. Ainsi la présence de modes de vibration de surface ne peut pas être écartée. Dans l'hypothèse où la fraction résiduelle est localisée en surface, celle-ci peut ne pas apparaître du fait d'un changement des propriétés vibrationnelles de surface (liaisons pendantes ou modifiées) provoquant une baisse importante de la diffusion Raman. Cependant, pour les plus petites nanoparticules, la fraction résiduelle est si importante, qu'elle pourrait être observée dans le spectre basse température.

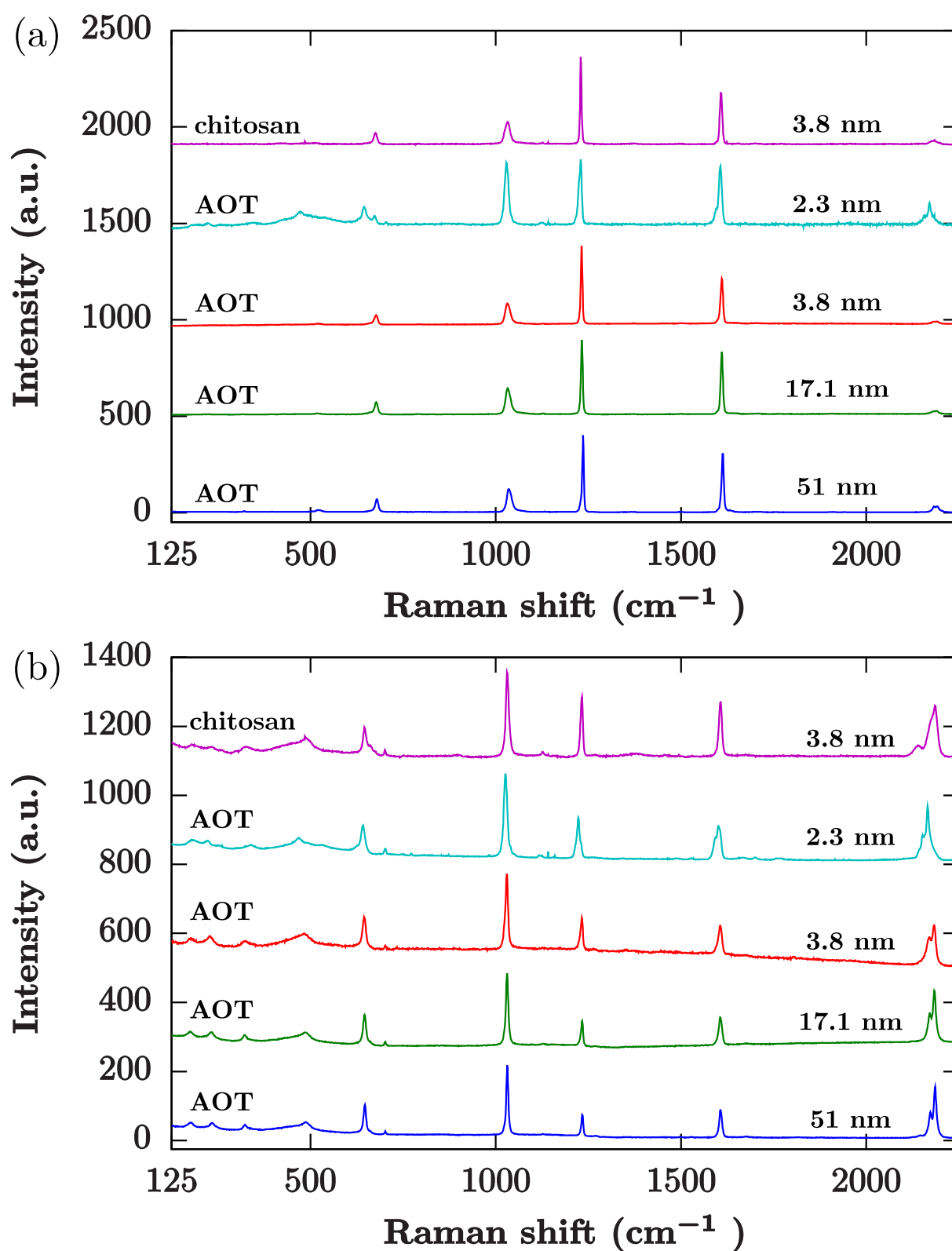


FIGURE III.4 – (a) Spectres Raman à 150 K (100 K pour le 2@AOT). (b) Spectres Raman à 350 K (293 K pour le 2@AOT). Dans les deux figures, la taille moyenne est indiquée à droite tandis que la matrice est indiquée à gauche.

III.3 Effets de l'état de spin sur la dynamique du réseau

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la dynamique du réseau dans les deux états de spin de l'échantillon **50@AOT**. La figure III.5(a) montre le spectre NIS centré sur l'énergie de résonance $E_0 = 14.4$ eV. Ces spectres ont été obtenus à 50 K et 310 K et correspondent respectivement à l'état BS et HS. Le pic central est associé à la diffusion élastique tandis que les parties de droite et gauche sont associées, respectivement, aux pics Stokes et anti-Stokes². Les DOS HS et BS extraites des spectres NIS sont présentées sur la figure III.5(b). Dans l'état BS, plusieurs modes fer-ligands sont observés entre 20 et 70 meV tandis que dans l'état HS, un seul et large pic est observé autour de 28 meV. Ce dernier est composé de plusieurs modes qui ne peuvent pas être résolus³. Comme attendu, les fréquences de vibrations sont plus élevées dans l'état BS que dans l'état HS. Cela est directement relié à l'expansion du volume de l'octaèdre ($\sim 25\%$) lors de la commutation de l'état BS vers l'état HS. Il est possible d'identifier partiellement les modes contribuant à ces pics à l'aide de la spectroscopie Raman. La figure III.5(d) montre les spectres Raman collectés dans les deux états de spin. Les flèches correspondent aux modes impliquant directement le fer. Dans l'état HS (BS), ces modes sont observés à 165 (306) et 218 (381) cm^{-1} et correspondent respectivement aux modes de stretching métal-ligand $\nu(\text{FeN}_{\text{cycle}})$ et $\nu(\text{FeN}_{\text{NC}})$ [20].

Nous retrouvons l'importante augmentation des fréquences métal-ligand lors de la transition. En particulier, le rapport des modes du Raman marqués est de $\nu_{\text{BS}}/\nu_{\text{HS}} \approx 1.8$. De la DOS, il est également possible d'extraire la constante des forces moyennes de l'ensemble du spectre dont le rapport vaut $\langle C_{\text{BS}} \rangle / \langle C_{\text{HS}} \rangle = 1.7$ et qui correspond à un rapport de fréquence $\nu_{\text{BS}}/\nu_{\text{HS}} = 1.33$. Ces valeurs sont cohérentes avec les calculs DFT et les mesures NIS réalisées sur d'autres composés [158].

La limite entre modes acoustiques et modes optiques peut être évaluée de la manière suivante. Considérons la densité d'états vibrationnels projetée dans le cas général :

$$\tilde{g}(E, \mathbf{k}/k) = V_0 \sum_j \int_0^\infty \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \delta(E - \hbar\omega_j(\mathbf{q})) \left\| \frac{\mathbf{k}}{k} \mathbf{e}_j(\mathbf{q}) \right\|^2 \quad (\text{III.35})$$

Dans l'approximation d'Einstein, la fréquence de vibration ne dépend pas de \mathbf{q} . Pour un monocristal, il est alors possible de définir une fraction de la DOS g_j projetée associée au

2. Il est intéressant de noter que les pics Stokes ont une intensité supérieure aux anti-Stokes du fait qu'il y a une plus forte probabilité associée à la création de phonon qu'à l'annihilation. Le rapport de ces intensités est directement relié à la température.

3. Contrairement au Raman, le NIS sonde les modes basses fréquences associés à l'ensemble de la première zone de Brillouin. La conséquence est un élargissement des pics observés sur la DOS.

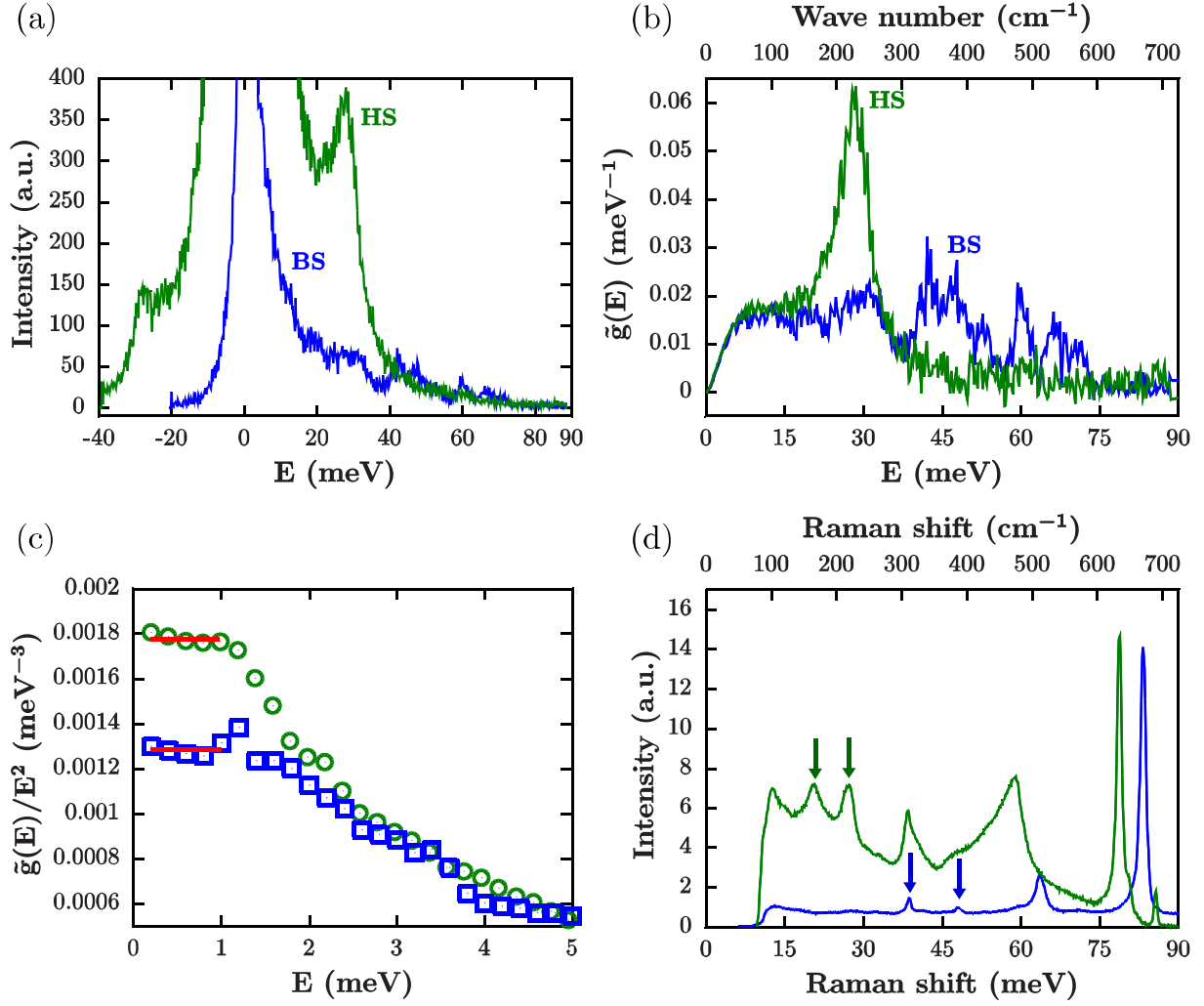


FIGURE III.5 – (a) Spectres NIS, (b) Densité d'états vibrationnels du fer, (c) vDOS réduite et (d) Spectres Raman à 50 K (bleu) et à 310 K (vert) pour l'échantillon **50@AOT**. Les flèches correspondent aux modes de stretching métal-ligand $\nu(\text{FeN}_{\text{cycle}})$ et $\nu(\text{FeN}_{\text{NC}})$.

mode de vibration j telle que :

$$\tilde{g}_j(\mathbf{k}/k) = \left\| \frac{\mathbf{k}}{k} \mathbf{e}_j(\mathbf{q}) \right\|^2 \quad (\text{III.36})$$

Dans le cas d'une poudre ou d'un échantillon isotrope, la dépendance au vecteur d'onde du faisceau incident disparaît :

$$\tilde{g}_j = \frac{1}{3} \left((\mathbf{e}_j)_x^2 + (\mathbf{e}_j)_y^2 + (\mathbf{e}_j)_z^2 \right) = \frac{1}{3} e_j^2 \quad (\text{III.37})$$

Le carré de la norme du vecteur de polarisation s'écrit [173] :

$$e_j^2 = \frac{\langle u_{j,R}^2 \rangle M_R}{\sum_{i=1}^N \langle u_{j,i}^2 \rangle M_i} \quad (\text{III.38})$$

avec $\langle u_{j,R}^2 \rangle$ et $\langle u_{j,i}^2 \rangle$, respectivement, le mouvement quadratique moyen de l'atome résonnant et de l'atome i appartenant à la maille élémentaire. De la même façon, M_R est la masse de l'atome résonnant et M_i est la masse de l'atome i appartenant à la maille élémentaire. Cette équation définit les règles de sélection du NIS. Un mode contribue d'autant plus à la densité d'états qu'il est associé à un déplacement quadratique moyen important. e_j^2 est appelé facteur de composition du mode j car il donne la fraction d'énergie cinétique associé au mode j qui est investi dans le mouvement de l'atome résonnant (^{57}Fe) [173, 174].

Dans l'approximation d'un découplage total des modes intramoléculaires et intermoléculaires, le mouvement quadratique moyen associé aux modes acoustiques est le même pour tous les atomes. L'équation III.38 se simplifie alors :

$$e_{\text{ac}}^2 = M_R / \sum_{i=1}^N M_i \quad (\text{III.39})$$

La limite «supérieure» de la partie acoustique (3 modes acoustiques) est alors définie par l'énergie E_{ac} telle que :

$$\int_0^{E_{\text{ac}}} \tilde{g}(E) dE = 3 \times \frac{1}{3} e_{\text{ac}}^2 = 0.19 \quad (\text{III.40})$$

Dans notre cas, nous pouvons estimer que les limites de la partie acoustique dans les deux états de spin sont $E_{\text{ac}}^{\text{BS}} \approx 16.1$ meV et $E_{\text{ac}}^{\text{HS}} \approx 14.5$ meV. Cette limite indique la valeur maximale pour laquelle on peut s'attendre à observer des modes acoustiques sans pour autant pouvoir exclure la présence de modes optiques du fait des couplages entre les modes intra- et intermoléculaires.

De la même manière, il est possible de déterminer la limite « basse » de la partie acoustique en dessous de laquelle aucun mode optique ne sera présent. Celle-ci est déterminé comme la première singularité de Van Hove. Dans le cadre d'une chaîne d'oscillateur harmonique aux conditions périodiques et de distance d'équilibre a , la relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (\text{III.41})$$

avec C , la constante de raideur (constante des forces) des oscillateurs. La première singularité de Van Hove⁴ apparaît à l'approche du bord de la première zone de Brillouin,

4. Dans cet exemple, il n'y en a qu'une.

c'est-à-dire, pour $k = \pi/a$. Nous pouvons en déduire qu'il y aura un pic dans la DOS autour de la fréquence $\omega_{\text{VH}} = 2\sqrt{\frac{C}{M}}$. Par ailleurs, la vitesse du son de Debye est défini pour un vecteur d'onde petit où il est possible d'écrire : $\omega = v_D k$ avec $v_D = 2\sqrt{\frac{C}{M}} \frac{a}{2}$. En extrapolant dans le cas plus complexe des composés à transition de spin, la première singularité de Van Hove devrait se situer autour de l'énergie :

$$E_{\text{VH}} \approx 2\hbar v_D/a \quad (\text{III.42})$$

La limite inférieure est obtenue en choisissant le paramètre de maille le plus élevé. Pour calculer l'énergie de la première singularité de Van Hove, il est nécessaire de déterminer la vitesse du son de Debye. Celle-ci n'a de sens que pour la limite des basses énergies ($E \rightarrow 0$) que l'on peut considérer atteinte quand $E < \frac{1}{5}E_{\text{VH}}$. Il s'agit donc d'estimer la vitesse du son et de vérifier que la condition précédente est respectée.

La figure III.5(c) montre la DOS réduite $\tilde{g}(E)/E^2$. Nous pouvons observer qu'en dessous d'environ 1 meV, la DOS réduite est quasi-constante. Cela est en bon accord avec le modèle de Debye. A partir de cette constante et de l'équation III.25, les vitesses du son dans les deux états de spin sont extraites. La vitesse du son dans l'état BS est de $v_D^{\text{BS}} = 1987 \pm 26 \text{ m/s}$ tandis que la vitesse du son dans l'état HS est $v_D^{\text{HS}} = 1864 \pm 19 \text{ m/s}$. Les masses volumiques des deux états de spin, issues de la référence [175], ont été calculées à 150 K et 300 K en présence d'eau. Nous en déduisons que la première singularité de Van Hove se situe aux alentours de $E_{\text{VH}} \approx 3.5 \text{ meV}$. Cette valeur correspond bien à un pic que l'on peut observer dans la DOS réduite de l'état BS. En revanche, il n'y a pas de correspondance claire avec l'état HS. Nous pouvons cependant supposer que la première singularité de Van Hove est associée au pic de la DOS réduite aux alentours de 2.1 meV. Du fait des couplages entre les vibrations intermoléculaires et intramoléculaires, il est difficile de conclure quand à la nature des modes entre ces deux limites. Globalement, au dessus de $\sim 15\text{-}16 \text{ meV}$, les modes peuvent être considérés comme optique tandis qu'en dessous de $\sim 3\text{-}4 \text{ meV}$, ils peuvent être considéré comme totalement acoustique.

A partir de la vitesse du son, les modules d'Young Y et de compressibilité B peuvent être évalués. Cependant, tout deux dépendent du coefficient de Poisson qui est inconnu. La figure III.6 montre l'évolution des deux modules élastiques en fonction du coefficient de Poisson. Tandis que le module de compressibilité subit une variation importante, le module d'Young est relativement constant. Ainsi ce dernier a été estimée en supposant un coefficient de Poisson dans une plage de 0.2 à 0.4, c'est-à-dire pour $\nu = 0.3 \pm 0.1$. Les valeurs trouvées dans les deux états de spin sont $Y_{\text{BS}} = 13.7 \pm 1.5 \text{ GPa}$ et $Y_{\text{HS}} = 10.5 \pm 1.0 \text{ GPa}$, soit une augmentation lors de la commutation de l'état HS vers l'état BS de 30%.

Finalement, les paramètres présentés dans la section III.2.3 peuvent être extraits. La table III.1 récapitule l'ensemble des grandeurs extraites des spectres NIS.

Certains de ces paramètres tels que l'entropie par site de fer, l'énergie interne par site

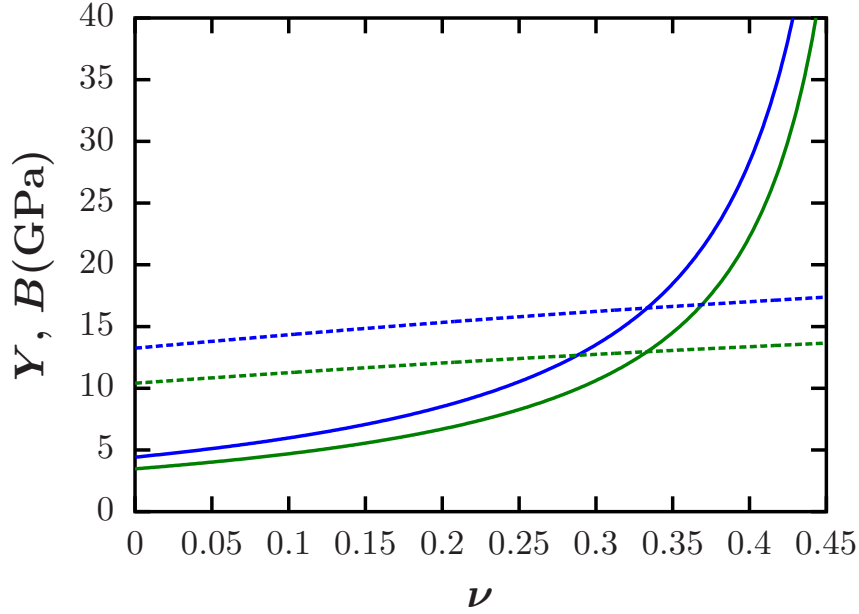


FIGURE III.6 – Évolution du module d'Young Y (tiret) et du module de compressibilité B (ligne) pour l'état HS (vert) et BS (bleu) en fonction du coefficient de Poisson.

de fer, l'amplitude de vibration et le facteur Lamb-Mössbauer sont fortement dépendants de la température. Pour être capable de comparer ces valeurs dans les deux états de spin, il est nécessaire, en première approximation, de supposer une invariance de la DOS avec la température (approximation harmonique) et d'extrapoler les valeurs extraites à la température de transition $T_{1/2} \approx 280$ K (L'évolution de la DOS avec la température est présentée A). Il est intéressant de noter que les composés étudiés présentent une très faible dilatation thermique. Dans le cadre de cette approximation, il apparaît une diminution de l'écart entre les valeurs mesurées. Nous pouvons remarquer que, à la fois, l'entropie s_N et l'énergie interne u_N d'origines vibrationnelles sont favorables à l'état HS⁵. La variation d'entropie vibrationnelle est $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{Fe}} \approx 4 \text{ J.mol}^{-1}$. Bien que faible devant les $40 - 80 \text{ J.mol}^{-1}$ attendus, il faut se rappeler que cette entropie n'est représentative que des modes de vibration qui impliquent un déplacement de l'atome résonnant.

Il est intéressant de noter qu'à même température, la fraction résonnante f_{LM} est plus importante dans l'état BS. C'est la conséquence directe d'une amplitude de vibration plus faible. La probabilité d'avoir un processus inélastique étant reliée à $1 - f_{LM}$, la pondération

5. Le NIS ne permet pas d'estimer la contribution électronique à l'énergie interne. Dans le cas discret, l'énergie interne s'écrit :

$$U = U_{\text{él}} + U_{\text{vib}} = - \| U_{\text{él}} \| + \sum h\nu_{\lambda}(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta h\nu_{\lambda}(\mathbf{k})} - 1} \right) \quad (\text{III.43})$$

avec $U_{\text{él}}^{\text{BS}} < U_{\text{él}}^{\text{HS}}$ et $U_{\text{vib}}^{\text{BS}} > U_{\text{vib}}^{\text{HS}}$. L'énergie électronique favorise l'état BS tandis que l'énergie interne vibrationnelle favorise l'état HS.

	BS (100 K)	HS (300 K)	BS (280 K)	HS (280 K)
$\langle C \rangle$ (N/m)	323(15)	194(15)	—	—
s_N (k_B)	0.90(2)	3.59(2)	2.86	3.34
u_N (meV)	55.5(5)	85.8(1)	86.7	81.1
$\sqrt{\langle u_{Fe}^2 \rangle}$ (Å)	0.12(1)	0.22(1)	0.19	0.215
f_{LM}	0.77(1)	0.42(2)	0.53	0.44
$\theta_D(v_D)$ (K)	154(1.2)	138(1)	—	—
$\theta_D(\langle E_{ph} \rangle)$ (K)	524	408	—	—
$\theta_D(\langle E_{ph}^2 \rangle)$ (K)	577	446	—	—
$\theta_D(f_{LM})$ (K)	249(3)	217(3)	—	—
v_D (m/s)	1987(26)	1864(19)	—	—
Y (GPa)	13.7(1.5)	10.5(1.0)	—	—

TABLE III.1 – Grandeurs extraites du NIS pour les deux températures mesurées (100 K et 300 K) et leur extrapolation à la température de transition.

des pics ne sera pas la même dans les deux états de spin⁶. Par conséquent, lors d'une coexistence de phase, la phase HS apparaîtra de manière dominante dans les spectres NIS. Cela est d'autant plus vrai que la DOS dans l'état HS ne présente qu'un pic tandis que dans l'état BS, des modes apparaissent à plus hautes fréquences.

La dernière grandeur extraite est la température de Debye. Nous avons vu qu'il y a plusieurs façons de l'extraire qui sont équivalentes dans le cadre du modèle de Debye. Cependant, dans le cas des composés à transition de spin, il apparaît clairement que cette grandeur dépend fortement de la manière dont elle est calculée. Les composés à transition de spin ayant de nombreux modes optiques, la détermination de la température de Debye à l'aide des moments d'énergie de la DOS donnent des valeurs élevées. Ici, la température de Debye donne, de manière analogue à la constante des forces moyennes, une description des modes optiques. A l'opposé, lorsqu'elle est extraite de la partie très basse fréquence, sa valeur est plus faible et donne une description des modes acoustiques de manière analogue à la vitesse du son de Debye. Il semble donc plus raisonnable de se contenter de la constante forces moyenne et de la vitesse du son pour obtenir une description, respectivement, des modes optiques et acoustiques.

6. Une autre façon de le voir est de considérer le fait que les centres métalliques dans l'état BS ont des modes de vibrations plus hautes fréquences que dans l'état HS. Par conséquent, l'amplitude de vibration des atomes est plus faible. Par ailleurs, du fait des règles de sélection données par l'équation III.38, la probabilité d'observer un processus inélastique est généralement plus importante pour les modes basses fréquences.

III.4 Réduction de la taille

Nous avons vu que la transition de spin avait d'importantes conséquences sur la dynamique du réseau et les propriétés élastiques. Dans cette section, nous nous intéressons aux effets induits par la réduction de la taille des particules.

III.4.1 Densité d'états vibrationnels

La figure III.7 montre les DOS à 300 K (a) et 100 K (b) pour les plus petites (**2@AOT**) et les plus grandes particules (**50@AOT**). Du fait de la présence de fractions résiduelles, nous ne pouvons plus à proprement parler de phases HS et BS. Dans la suite, nous utiliserons les termes phases haute température (HT) et basse température (BT). La DOS dans la phase HT montre peu de changement entre les deux tailles bien que l'on s'attende à la présence d'une fraction résiduelle BS importante ($\sim 60\%$) comme dans le cas des échantillons non enrichi [94].

En revanche, dans la phase BT, l'échantillon **2@AOT** présente une DOS plus proche de l'état HS que de l'état BS indiquant clairement la présence d'une fraction résiduelle HS importante. L'échantillon non enrichi en ^{57}Fe ne présente cependant qu'une fraction résiduelle HS d'environ 30% qui est inférieure à la fraction résiduelle BS.

Ces observations peuvent s'expliquer, au moins en partie, par les critères de pondérations (règles de sélection). Nous avons vu que le facteur Lamb-Mössbauer (dans le cas d'une phase pure), estimé à même température, est plus faible (à 280 K, $f_{LM}^{\text{BS}} - f_{LM}^{\text{HS}} \approx 0.1$) pour l'état HS indiquant que la contribution des centres métallique HS au spectre NIS est plus importante. Cette différence semble insuffisante pour expliquer l'absence des modes caractéristiques de l'état BS dans la phase HT. Cependant, il est probable que les facteurs Lamb-Mössbauer des états HS et BS pour un mélange des phases HS et BS ne soient pas ceux des phases pures. Pour vérifier cette hypothèse, il serait nécessaire de suivre l'évolution de la dynamique du réseau durant la transition de spin.

Dans la phase HS, deux changements apparaissent sur les DOS. D'une part, il y a une très légère diminution de la fréquence de du large pic localisé autour de 28 meV vers les basses fréquences de 0.7 meV. Malheureusement, cette valeur correspond à l'incertitude sur l'énergie et ne permet donc pas de conclure. D'autre part, il y a une augmentation de l'aire des pics associés aux modes acoustiques autour de 7 – 8 meV, provoquant une diminution de la limite acoustique (en tirets sur les figures). Cette diminution apparente peut également être la conséquence de l'apparition de nouveaux modes acoustiques. Il peut s'agir de modes de surface dont le déplacement est normal (modes de Rayleigh) ou parallèle au plan de la surface [176] mais également de modes de respiration des particules. Finalement, il faut garder à l'esprit que le calcul de la limite acoustique repose sur un rapport de masse, sur l'approximation d'un découplage entre les modes inter- et

intramoléculaires et sur la considération de seulement trois bandes acoustiques. Ces trois considérations peuvent se trouver affectées par la création d'une interface associée à de nouvelles liaisons et à l'apparition de nouveaux modes. Dans notre cas, la limite acoustique ne nous donne qu'un ordre d'idée des énergies où l'on peut s'attendre à observer des modes acoustiques.

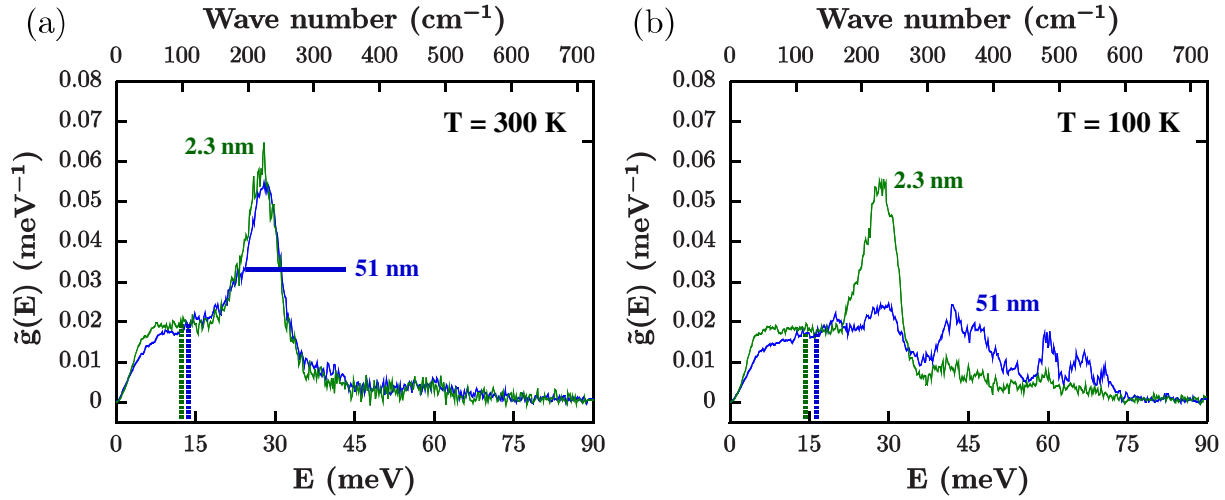


FIGURE III.7 – Densité d'états vibrationnels dans la phase haute température (a) et basse température (b) pour les échantillons **2@AOT** (vert) et **51@AOT** (bleu). Les pointillés indiquent la limite acoustique pour les deux échantillons.

Par ailleurs, du fait que le NIS sonde l'environnement du fer à travers son amplitude de vibration et que les DOS dans la phase HT évoluent peu, nous pouvons conclure que l'environnement octaédrique en surface est très similaire à celui du massif. Il se peut toutefois qu'en surface, l'un des ligands ait été remplacé par une autre entité relativement proche et que les modes associés, légèrement différents, ne soient pas résolus dans les spectres NIS.

Dans la figure III.8, les DOS des échantillons **4@AOT** (en bleu) et **4@chitosan** (en vert) sont comparées. Les échantillons étant de taille similaire, nous sommes en mesure d'étudier les effets de matrice. Tandis que la DOS du **4@AOT** est très similaire à celle de l'échantillon **2@AOT**, nous pouvons observer des différences notables avec la DOS de **4@chitosan**. Dans le cas de la matrice de chitosan, de nouveaux pics sont discernables à la limite acoustique (indiqués par des flèches noires). S'il est facile d'identifier le premier pic de gauche dans la phase HT comme un mode acoustique, les autres pics se trouvent légèrement au dessus de la limite acoustique. Les modes acoustiques étant des vibrations de l'objet dans son ensemble, ils sont très sensible à l'environnement.

L'autre point important que nous montre cette figure est une transition qui semble plus complète dans le cas de l'échantillon **4@chitosan**. En effet, comme indiqué par les flèches vertes de la figure III.8(b), il y a un changement de rapport entre les pics HS et BS en comparaison de l'échantillon **4@AOT**. Ce phénomène peut être expliqué par la

nature de l'interface. En effet, nous pouvons faire l'hypothèse que la matrice d'AOT, qui est un surfactant directement en contact avec la surface interdisent l'existence de certains modes de surface et contraignent la surface, diminuant ainsi le nombre de centres actifs. A l'opposé, la taille des pores de chitosan est nécessairement plus importante que celle de la particule. L'interface de celle-ci dispose de plus de degrés de libertés. Cette dernière se trouverait alors moins contraintes.

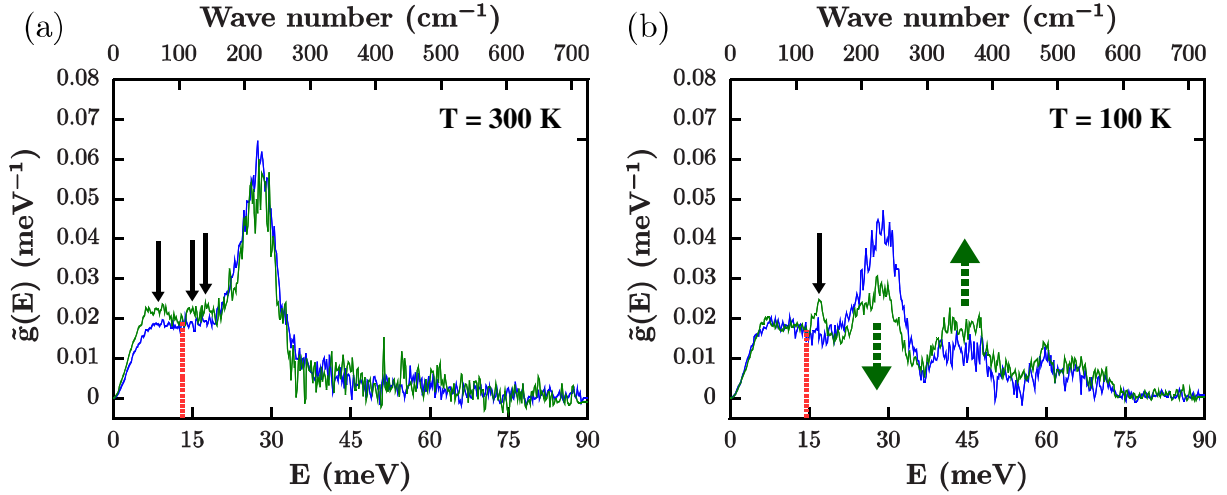


FIGURE III.8 – Densité d'états vibrationnels dans la phase haute température (a) et basse température (b) pour les échantillons 4@AOT (bleu) et 4@chitosan (vert). Les pointillés rouges indiquent la limite acoustique. Les flèches noires indiquent les modes apparaissant dans l'échantillon 4@chitosan. Les flèches vertes mettent en évidence le changement de rapport d'intensité des pics HS et BS dans la phase basse température.

III.4.2 Évolution des grandeurs thermodynamiques

L'énergie interne vibrationnelle et l'entropie vibrationnelle par atome de fer ont été extraites des DOS des différents échantillons. La figure III.9(a) présente l'évolution en taille de l'énergie interne. Nous pouvons observer dans la phase HT, une très légère diminution de l'énergie interne vibrationnelle : avec la réduction de la taille, les vibrations du réseau tendent à favoriser l'état HS. La phase HT a l'avantage de se rapprocher fortement d'une phase HS pure et de permettre d'étudier les effets de taille sans la présence de fractions résiduelles. A l'opposée, dans la phase BT une diminution importante de u_N est observée avec la taille. Celle-ci s'explique en grande partie par la présence d'une fraction résiduelle HS importante. Cependant, le NIS ne donne accès qu'aux modes de vibrations basses fréquences. La contribution à l'énergie interne des modes hautes fréquences n'est donc pas prise en compte et celle-ci représente sans doute la majeure partie de l'énergie interne totale d'origine vibrationnelle.

En revanche, les modes basses fréquences représentent la contribution majoritaire à

l'entropie vibrationnelle. Nous pouvons nous attendre à ce que son évaluation à l'aide du NIS nous donne une information plus fiable. La figure III.9(b) montre dans les deux phases, une augmentation de l'entropie avec la diminution de la taille. Cette augmentation est la conséquence directe de la perte de l'extensivité des grandeurs thermodynamiques [102] qui peut également être comprise comme l'addition d'une quantité en excès : l'entropie associée à la surface. Cette augmentation de l'entropie peut être associée aux nouveaux modes basses fréquences (modes de surface, de respiration...). Elle peut également provenir du mélange de centres métalliques dans l'état HS et BS. Une autre contribution importante peut être le changement de forme des particules. Comme le montre les images TEM de la figure III.2, les nanoparticules de 3.8 et 2.3 nm ont une forme moins bien définie. Cette modification de la géométrie induit nécessairement des inhomogénéités et une augmentation de l'entropie. A l'exception de l'entropie dans la phase HT, il est intéressant de noter que l'échantillon **4@chitosan** a un comportement plus proche des grandes particules.

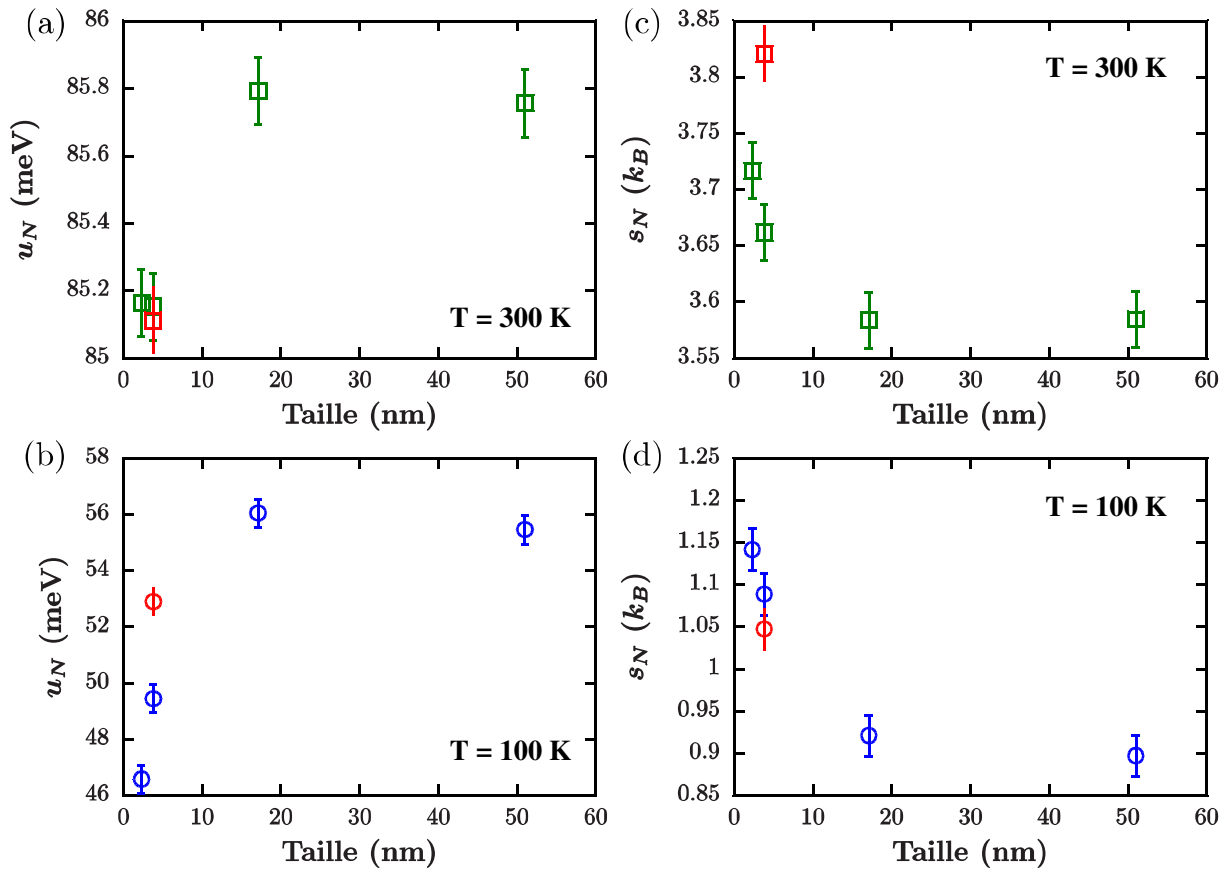


FIGURE III.9 – Évolution de l'énergie interne vibrationnelle par atome de fer en fonction de la taille à 300 K (a) et à 100 K (b). Les phases hautes et basses températures sont indiquées respectivement par les carrés verts et les cercles bleus. L'échantillon **4@chitosan** est indiqué en rouge.

En comparaison avec l'échantillon **4@AOT**, nous pouvons nous attendre à une augmentation de la différence d'entropie vibrationnelle entre les deux états et une diminution

de la différence d'énergie interne vibrationnelle. Cela suggérerait que les vibrations du réseau stabilisent davantage l'état HS. Expérimentalement nous observons que c'est l'état BS qui est stabilisé puisque la température de transition de l'échantillon **4@chitosan** se situe autour de $T_{1/2} = 285$ K tandis que celle de l'échantillon **4@AOT** se trouve aux environs de 250 K. Quatre éléments peuvent expliquer ce comportement :

- Premièrement, nous n'avons qu'une information partielle reliée à l'environnement de l'atome de fer. Toutefois, on peut s'attendre à obtenir la majorité de l'information associée à la transition de spin.
- Deuxièmement, la bonne détermination de l'énergie interne vibrationnelle nécessite d'avoir la DOS pour toutes les énergies. Cependant bien que les hautes énergies contribuent de manière importante à l'énergie interne, la tendance ne devrait pas changer.
- Troisièmement, l'origine peut se trouver partiellement dans un changement de volume plus important pour l'échantillon **4@chitosan** que pour **4@AOT** du fait d'une transition plus complète.
- Finalement, il reste la contribution électronique qui peut être associée à la modification des liaisons de surface mais qui peut également être due à des contraintes à l'interface de l'objet de la matrice.

III.4.3 Évolution de la dynamique du réseau

La spectroscopie Mössbauer conventionnelle montre une augmentation de la température de Debye avec la diminution de la taille, suggérant une rigidification. Comme nous l'avons vu, le NIS permet d'extraire la température de Debye de différentes façons. L'évolution en taille de la température de Debye dans la phase HT est présentée figure III.10. Nous pouvons voir qu'en fonction de la pondération énergétique, l'évolution avec la taille est complètement différente. Lorsque la température de Debye est calculée à partir des modes acoustiques, une augmentation avec la réduction de la taille est observée de façon analogue au Mössbauer conventionnelle. En revanche, lorsqu'elle est évaluée à partir de l'ensemble de la DOS à travers les moments d'énergie, on observe une diminution de celle-ci avec la taille. Ces écarts découlent de la différence de comportement entre les modes hautes fréquences et basses fréquences indiquant un ramollissement des modes optiques et d'un durcissement des modes acoustiques. Ces observations peuvent être dues à des effets de confinement qui tendent à provoquer un ramollissement des modes optiques [136, 137, 177], un durcissement des modes basses fréquences [132, 178–180] et l'ouverture d'un gap acoustique [138, 181], à des effets de contraintes de compression (tension) provoquant un durcissement (ramollissement) de l'ensemble des modes [135, 182], à un désordre de surface ou à des effets de passivation chimique.

Une autre méthode pour évaluer la rigidité est la détermination de la vitesse du son,

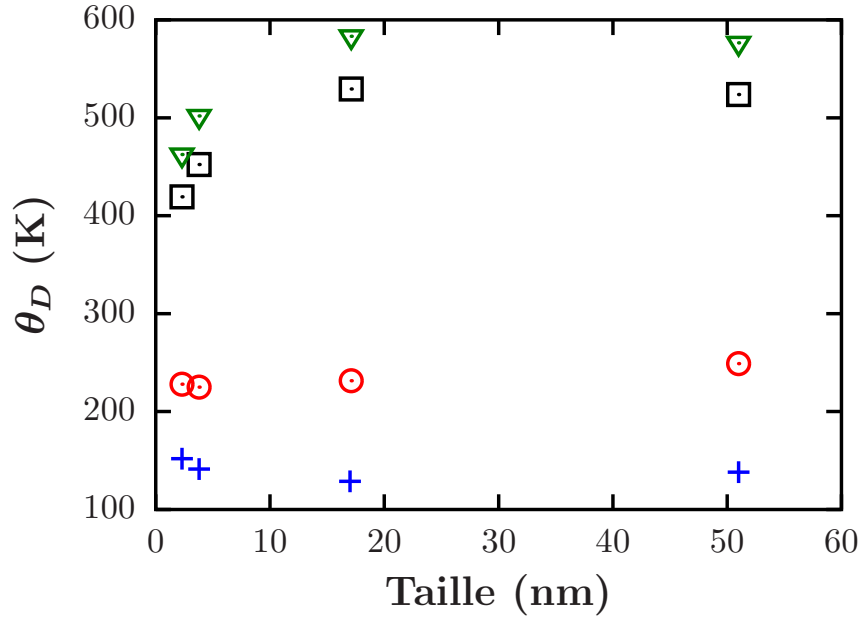


FIGURE III.10 – Dépendance en taille des températures de Debye dans l'état HS calculées à partir des modes acoustiques $\theta_D(v_D)$ (croix bleues), du facteur Lamb-Mössbauer $\theta_D(f_{LM})$ (cercles rouges), du premier moment d'énergie de la DOS $\theta_D(\langle E_{ph} \rangle)$ (carrés noirs) et du second moment d'énergie de la DOS $\theta_D(\langle E_{ph}^2 \rangle)$ (triangles verts).

du module d'Young et de la constante des forces moyenne. La figure III.11 montre la dépendance en taille de ces trois grandeurs.

Malgré la présence de fractions résiduelles HS dans la phase BT, nous observons une augmentation de la vitesse du son dans les deux phases. En revanche, l'extraction du module d'Young est plus délicate. Du fait de la méconnaissance du coefficient de Poisson, il est impossible de discerner une augmentation de la rigidité dans les barres d'erreurs. Nous pouvons tout de même noter une tendance. Finalement, la constante des forces est globalement constante dans la phase HT et diminue de manière importante dans la phase BT avec la réduction de la taille. Ce phénomène est due à l'augmentation de la fraction résiduelle. Ces résultats peuvent sembler paradoxaux. En effet, malgré une fraction HS grandissante dans la phase BT, la vitesse du son suggère une augmentation de la rigidité avec la réduction de la taille.

Il faut cependant rester prudent puisque le calcul de la vitesse du son de Debye est effectué pour des milieux continus en considérant trois modes acoustiques. A l'échelle nanométrique, nous ne pouvons parler que de vitesse du son de Debye effective. Bien que cette grandeur puisse ne plus avoir aucun rapport avec la vitesse de propagation des ondes acoustiques, elle continue de décrire la partie basse fréquence de la DOS.

Une autre observation intéressante est que pour ces trois grandeurs, l'échantillon **4@chitosan** montre une différence plus élevée entre l'état HS et BS. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, cette différence de modules élastiques, plus élevée que pour

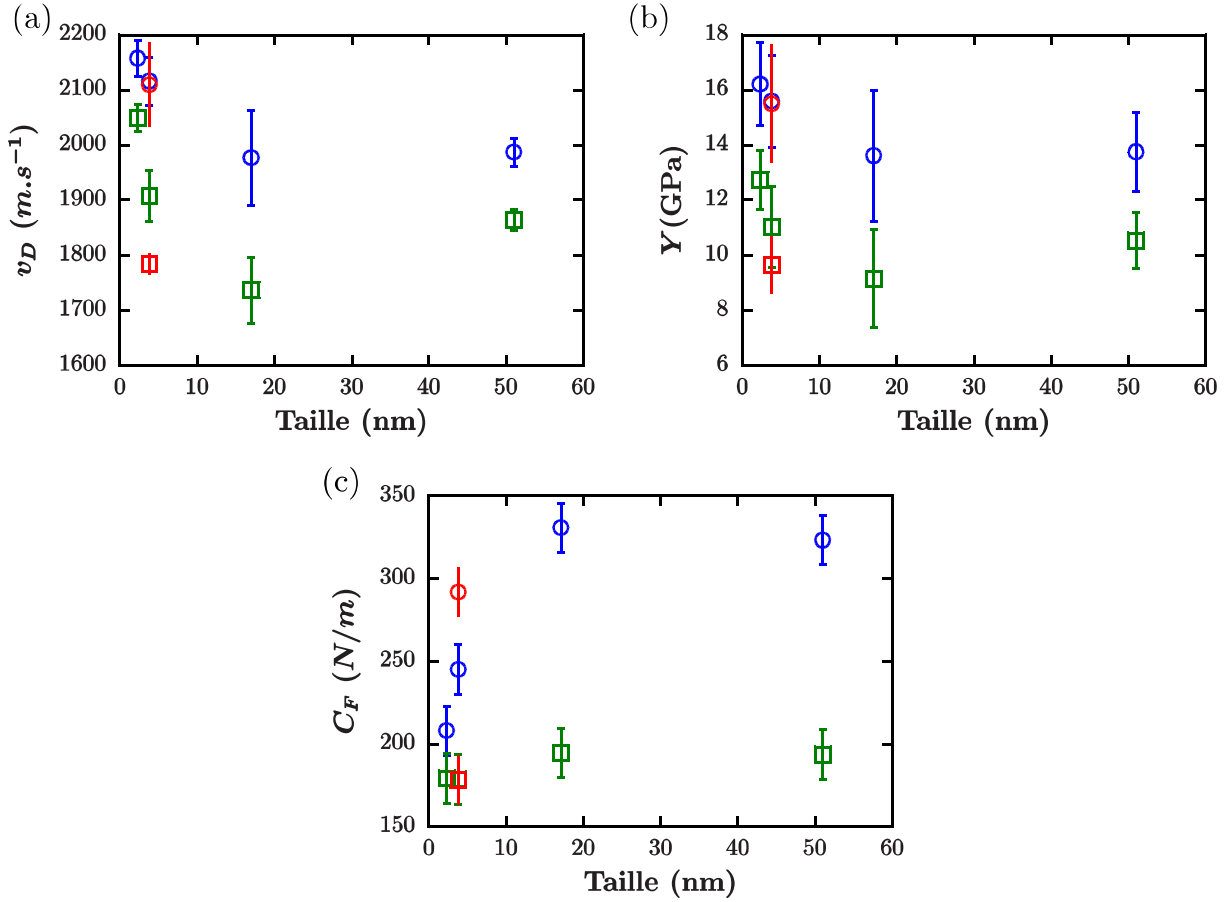


FIGURE III.11 – Dépendance en taille dans les phases HT (vert) et BT (bleu) de la vitesse du son de Debye (a), du module d'Young (b) et de la constante des forces moyennes (c). L'échantillon **4@chitosan** est indiqué en rouge.

l'échantillon **4@AOT** ne présentant pas d'effet mémoire, peut être à l'origine du cycle d'hystérésis observé expérimentalement par Larionova *et al.* [93].

III.5 Conclusions

Dans ce chapitre, la diffusion nucléaire inélastique a été présentée. Cette technique permet de sonder les propriétés vibrationnelles d'un matériau de manière sélective à l'aide de l'effet Mössbauer. Elle permet d'extraire la densité d'états vibrationnels partielle du fer dans les deux états de spin. De cette dernière, il est possible de déterminer des grandeurs thermodynamiques telles que l'entropie vibrationnelle et l'énergie interne vibrationnelle mais également des paramètres de la dynamique du réseau tels que la vitesse du son et la constante des forces moyenne.

Ainsi, nous avons pu étudier les propriétés vibrationnelles des deux états de spin de nanoparticules du réseau de coordination de la famille des clathrates de Hofmann $[Fe(pyrazine)\{Ni(CN)_4\}]$. Les nanoparticules de 51 nm de ce complexe présentent une

transition abrupte autour de 285 K avec la présence d'un cycle d'hystérésis d'environ 4 K.

A l'aide des spectres NIS, il a été possible de déterminer, pour la première fois, la vitesse du son dans les deux états de spin et ainsi d'estimer les modules d'Young associés. Ceux-ci, très largement méconnus dans les composés à transition de spin sont pourtant caractéristiques des propriétés élastiques jouant un rôle clé dans la transition. L'augmentation de 30% du module d'Young observée lors du passage de l'état HS vers l'état BS confirme le changement drastique des propriétés élastiques. Cette variation importante peut avoir un impact considérable sur de nombreux phénomènes physiques tel que sur la vitesse de la paroi de domaine lors de la transition d'une phase à l'autre.

Par la suite, une étude en taille a été réalisée. La première observation faite est, qu'à l'exception des fractions résiduelles, il n'y a pas de changement drastique de la dynamique du réseau : l'environnement du fer reste très similaire. Cependant, il est possible de noter des effets de taille sur la partie basse énergie provoquant, entre autre, une augmentation de l'entropie. Il a ainsi été possible de mettre en évidence le caractère non-extensif de la thermodynamique dans les matériaux à transition de spin. Par ailleurs, la vitesse du son effective, grandeur caractéristique de la partie acoustique, a été déterminée en fonction de la taille dans le cadre du modèle de Debye. Une augmentation avec la réduction de la taille est observée dans les deux états de spin malgré la présence d'une fraction résiduelle HS. Cette évolution est analogue à la température de Debye déterminée à l'aide de la spectroscopie Mössbauer conventionnelle. A l'opposée, une diminution de la constante des forces moyenne, grandeur caractéristique des modes optiques, est observée avec la réduction de la taille. Celle-ci peut être expliquée par la présence d'une fraction résiduelle HS croissante. Ces deux observations peuvent paraître paradoxales mais mettent en évidence les comportements différents des modes optiques et des modes acoustiques. En effet, la vitesse du son caractérise les modes intermoléculaires tandis que la constante des forces caractérise les modes intramoléculaires.

Bien que l'augmentation de la vitesse du son effective soit en bon accord avec les mesures de spectroscopie Mössbauer et puisse être la conséquence d'un durcissement de la particule menant à une réouverture du cycle d'hystérésis [111], il faut rester prudent. En effet, l'évolution de la vitesse du son avec la taille peut être due à des effets de confinement dissimulés par la distribution en taille des nanoparticules. Cet aspect sera discuté dans le chapitre suivant. De plus, les modèles utilisés ne sont plus nécessairement valides à l'échelle nanométrique. La vitesse du son comme la température de Debye ont été définies, respectivement, pour des milieux continus infinis et dans la limite thermodynamique.

Finalement, la diffusion nucléaire a été utilisée pour étudier les effets de matrice dans le cas de particules de 3.8 nm dans une matrice d'AOT et de chitosan. Dans ce dernier cas, de nouveaux pics apparaissent à la limite de la partie acoustique. Ceux-ci peuvent être associés à des modes de respiration ou des modes de surface. De manière générale, les

paramètres extraits montrent une différence accrue entre les deux états de spin dans le cas de la matrice de chitosan. Comme le suggère les simulations présentées dans le chapitre II, une augmentation de la différence de rigidité entre les deux états de spin pourrait être la cause de l'observation d'un large cycle d'hystérésis dans cet échantillon.

Ces résultats soulèvent des questions sur le rôle des différents ingrédients physiques à l'origine des observations effectuées. Pour essayer d'identifier les mécanismes clés, la simulation des propriétés vibrationnels fera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre IV

Étude numérique de la dynamique du réseau

IV.1 Introduction

Au chapitre précédent, nous avons vu que la diffusion nucléaire inélastique permettait l'obtention de la densité d'états vibrationnels partielle du fer et ainsi l'étude de la dynamique du réseau de manière expérimentale.

Pour avoir une meilleure compréhension des phénomènes observés, ce chapitre se focalisera sur la modélisation numérique de la dynamique d'un réseau cubique à motif octaédrique à l'aide de deux techniques : la matrice dynamique et la dynamique moléculaire. Le but ne sera pas de reproduire fidèlement l'expérience mais plutôt d'étudier les mécanismes à l'origine des observations expérimentales.

Dans une première partie, il sera introduit la méthode de la matrice dynamique pour un réseau unidimensionnel doté d'un motif élémentaire à trois atomes, un octaèdre isolé, puis pour le cas d'un réseau cubique à motif octaédrique.

Dans une seconde partie, la méthode de la dynamique moléculaire sera présentée et utilisée pour simuler un réseau cubique à motif octaédrique, d'abord dans le cas du massif puis dans le cas de nanoparticules.

IV.2 Méthode de la matrice dynamique

IV.2.1 Introduction : la chaîne triatomique

La considération d'une chaîne à motif triatomique 1D permet d'appréhender quelques notions utiles dans l'analyse des DOS. Considérons un réseau unidimensionnel dont la maille primitive est composée d'un atome métallique désigné par l'indice Me encadré par deux atomes désignés par l'indice L situés à une distance $\delta_{MeL} = 2 \text{ \AA}$ de Me et que nous

appellerons ligands. Les atomes sont reliés par des potentiels harmoniques de différentes raideurs formant ainsi un système «masse-ressort». Le paramètre de maille est $a = 5 \text{ \AA}$ et le motif se répète N fois. La figure IV.1(haut) présente le système considéré tandis que la table IV.1 résume les paramètres associés.

Potentiel harmonique	Constante des forces C_{ij}	Distance d'équilibre δ_{ij}
Metal-ligand	$C_{MeL} = 200 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{MeL} = 2.0 \text{ \AA}$
Ligand-ligand (intermoléculaire)	$C_{LL-inter} = 250 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{LL-inter} = 1.0 \text{ \AA}$

TABLE IV.1 – Paramètres : réseau triatomique 1D

Le principe fondamental de la dynamique permet d'écrire le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} m_{3p+1} \frac{d^2 x_{3p+1}}{dt^2} = C_{3p+1,3p+2} (x_{3p+1,3p+2} - \delta_{3p+1,3p+2}) + C_{3p,3p+1} (x_{3p,3p+1} - \delta_{3p,3p+1}) \\ m_{3p+2} \frac{d^2 x_{3p+2}}{dt^2} = C_{3p+2,3p+3} (x_{3p+2,3p+3} - \delta_{3p+2,3p+3}) + C_{3p+1,3p+2} (x_{3p+1,3p+2} - \delta_{3p+1,3p+2}) \\ m_{3p+3} \frac{d^2 x_{3p+3}}{dt^2} = C_{3p+3,3p+4} (x_{3p+3,3p+4} - \delta_{3p+3,3p+4}) + C_{3p+2,3p+3} (x_{3p+2,3p+3} - \delta_{3p+2,3p+3}) \end{cases} \quad (\text{IV.1})$$

avec m_μ la masse de l'atome $\mu = L, Me$, $x_{\mu,\nu} = x_\nu - x_\mu$ la distance, $\delta_{\mu,\nu} = x_\nu^0 - x_\mu^0$ la distance d'équilibre et $C_{\mu,\nu}$ la constante des forces (raideur) entre les atomes μ et ν . p indique le numéro de la maille et varie entre 0 et $N - 1$. Dans notre cas, on a $m_{3p+1} = m_{3p+3} = m_L = 10 \text{ u}^1$, $m_{3p+2} = m_{Me} = 50 \text{ u}$, $C_{3p+1,3p+2} = C_{3p+2,3p+3} = C_{MeL}$ et $C_{3p,3p+1} = C_{3p+3,3p+4} = C_{LL-inter}$. De plus, en 1D, il est aisé de réaliser le changement de variable $u_\mu = x_\mu - x_\mu^0$. L'ensemble d'équation IV.1 devient :

$$\begin{cases} m_L \frac{d^2 u_{3p+1}}{dt^2} = C_{MeL} (u_{3p+2} - u_{3p+1}) + C_{LL-inter} (u_{3p} - u_{3p+1}) \\ m_{Me} \frac{d^2 u_{3p+2}}{dt^2} = C_{MeL} (u_{3p+3} - u_{3p+1}) + C_{MeL} (u_{3p+1} - u_{3p+2}) \\ m_L \frac{d^2 u_{3p+3}}{dt^2} = C_{LL-inter} (u_{3p+4} - u_{3p+3}) + C_{MeL} (u_{3p+2} - u_{3p+3}) \end{cases} \quad (\text{IV.2})$$

Dans le cas des conditions aux limites de Born-von Karman (conditions aux bords périodiques), la solution de l'ensemble d'équation peut s'écrire²

$$u_\mu = \frac{u_\mu^0}{\sqrt{m_\mu}} e^{i(qpa - \omega t)} \quad (\text{IV.3})$$

1. u est l'unité de masse atomique unifiée (dalton) et numériquement équivalent au g/mol.

2. La division par la racine carré de la masse a pour objectif de transformer le système d'équations en un problème aux valeurs propres standards.

avec u_μ^0 le « vecteur » de polarisation 1D associé à l'atome μ , ω la pulsation et $\mathbf{q} = q\mathbf{e}_x$ le vecteur d'onde. La conséquence est une discrétisation du vecteur d'onde \mathbf{q} . En effet, les conditions aux bords imposent :

$$u_\mu = \frac{u_\mu^0}{\sqrt{m_\mu}} e^{i(qpa - \omega t)} = \frac{u_\mu^0}{\sqrt{m_\mu}} e^{i(q[p+N]a - \omega t)} \quad (\text{IV.4})$$

Par conséquent, le vecteur d'onde doit adopter la forme suivante :

$$\mathbf{q}(p) = \frac{2\pi}{a} \frac{p}{N} \mathbf{e}_x + \mathbf{G} \quad (\text{IV.5})$$

où $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} n \mathbf{e}_x$ (n un entier) est le vecteur du réseau réciproque. Il faut remarquer que $q(N)$ et $q(0)$ mène aux mêmes solutions. Par conséquent, il n'y a que N valeurs de p conduisant à des solutions distinctes. Ainsi, quand la taille du système diminue, le nombre de solutions distinctes diminue : il y a une discrétisation des modes³. Dans notre cas, nous considérons un système de taille infini. Toutes les valeurs du vecteur d'onde \mathbf{q} sont donc permises. Le réseau réciproque étant de période $2\pi/a$, l'ensemble des solutions peuvent être déterminées dans la première zone de Brillouin définie, dans le cas présent, pour $q = [-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$.

Le système d'équations IV.2 peut alors se réécrire sous la forme d'un problème matriciel :

$$\mathbf{D}(q) \mathbf{u}^0 = \omega^2(q) \mathbf{u}^0 \quad (\text{IV.6})$$

avec :

$$\mathbf{D}(q) = \begin{bmatrix} -\frac{C_{LL-inter} + C_{MeL}}{m_L} & \frac{C_{MeL}}{\sqrt{m_{Me}m_L}} & \frac{C_{LL-inter}e^{-iqa}}{\sqrt{m_{Me}m_L}} \\ \frac{C_{MeL}}{\sqrt{m_{Me}m_L}} & -\frac{2C_{MeL}}{m_{Me}} & \frac{C_{MeL}}{\sqrt{m_{Me}m_L}} \\ \frac{C_{LL-inter}e^{iqa}}{\sqrt{m_{Me}m_L}} & \frac{C_{MeL}}{\sqrt{m_{Me}m_L}} & -\frac{C_{LL-inter} + C_{MeL}}{m_L} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

Il s'agit alors de diagonaliser la matrice pour en déduire les valeurs propres. Ce problème a été résolu numériquement à l'aide du logiciel GNU Octave. La figure IV.1(bas) présente le diagramme de bandes (courbes de dispersion) et la densité d'états vibrationnels associée. Le diagramme de bandes représente l'ensemble des couples (q, E) (phonons) autorisés tandis que la densité d'états est la somme sur l'ensemble des vecteurs d'ondes de l'ensemble de ces modes de vibrations. La courbe rouge représente la bande acoustique tandis que les courbes vertes et bleues représentent les bandes optiques. Puisqu'il s'agit d'une chaîne (1D), seuls les modes de stretching sont permis. Ainsi en jouant sur les masses des atomes, il est facile d'identifier les différentes parties du spectre phononique

3. Cette approche par des solutions sous la forme d'ondes planes n'est valide que dans le cadre des conditions aux bords périodiques.

qui apparaissent sous la forme de pics. Du fait de la valeur élevée de la constante des forces $C_{ll-inter}$ et de la faible masse des ligands, la fréquence de vibration du mode de stretching ligand-ligand est plus élevée que celui du métal-ligand.

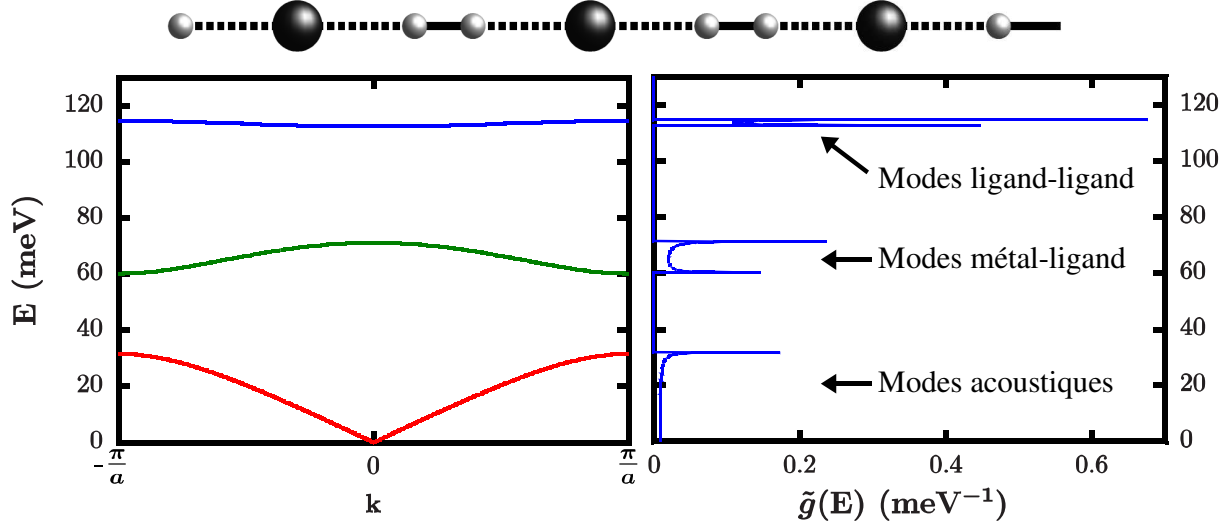


FIGURE IV.1 – Représentation schématique du système physique considéré. Les sphères noires représentent les centres métalliques et les sphères grises, les ligands. Les liaisons ligand-ligand et métal-ligand sont représentées respectivement par les traits noirs et les tirets noirs. Le diagramme de bandes phononiques est représenté à gauche. La bande rouge correspond à la bande acoustique tandis que les bandes verte et bleu correspondent aux bandes optiques associées respectivement aux modes de stretching métal-ligand et ligand-ligand. Finalement, à droite est représenté la DOS correspondante.

Un autre point notable est la vitesse de groupe $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dq}$. Celle-ci est généralement plus faible pour les modes optiques que pour les modes acoustiques. Cela a une conséquence directe sur le libre parcours moyen des phonons. Ainsi, une bande « plate » sera associée à des phonons plus localisés et affichera un pic étroit sur la DOS. A l’opposé, un pic large de la DOS sera souvent, mais pas nécessairement ⁴, associé à une vitesse de groupe élevée.

IV.2.2 Formalisme général

Dans les réseaux plus complexes en plusieurs dimensions, le changement de variables réalisé précédemment est plus délicat. Cette section présente la méthode générale de la matrice dynamique.

Soit un réseau de Bravais dont la maille primitive est constituée d’un motif de N_κ atomes. Ce motif se répète N_η fois. Le cristal est donc composé de $N = N_\kappa N_\eta$ atomes.

A présent, considérons un atome dans ce cristal dont la position d’équilibre est désignée par le vecteur \mathbf{R} et son écart par rapport à \mathbf{R} est $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. Alors le vecteur position de l’atome

4. En effet, dans des systèmes plus complexes, plusieurs bandes peuvent se croiser et ainsi provoquer un élargissement des pics de la DOS.

est :

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{R}_\eta + \mathbf{R}_\kappa + \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (\text{IV.8})$$

où \mathbf{R}_η est le vecteur du réseau direct désignant la maille et \mathbf{R}_κ le vecteur indiquant la position relative des différents atomes dans la maille. Nous supposons ensuite que l'énergie total U du réseau peut être prise comme une fonction des positions atomiques :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{RR'} \Phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) \quad (\text{IV.9})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{RR'} \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \quad (\text{IV.10})$$

où $\Phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}'))$ est le potentiel d'interaction entre les atomes désignés par les vecteurs positions $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ et $\mathbf{r}(\mathbf{R}')$. L'énergie est ensuite développée en série de Taylor :

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2} \sum \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{RR'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \nabla \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{RR'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \nabla]^2 \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &+ O((\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}'))^3) \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

Le premier terme de l'équation IV.11 est une constante et ne joue aucun rôle dans la dynamique du réseau. Dans l'approximation harmonique, le second terme est nul et l'équation IV.11 peut être réécrite comme :

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{RR'} \sum_{\mu\nu} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') \quad (\text{IV.12})$$

avec

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \sum_{R''} \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \Phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (\text{IV.13})$$

et

$$\Phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{\partial^2}{\partial u_\mu \partial u_\nu} \Phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (\text{IV.14})$$

où $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ est la matrice dynamique et $u_\mu(\mathbf{R})$ représente la composante μ du vecteur $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = (u_x(\mathbf{R}), u_y(\mathbf{R}), u_z(\mathbf{R}))$ associé à l'atome localisé en \mathbf{R} . Il est intéressant de noter que la matrice est hermitienne et par conséquent ses valeurs propres sont réelles. De la même manière que précédemment, l'utilisation du principe fondamentale de la dynamique permet de déterminer un système de $3N = 3N_\eta N_\kappa$ équations (une équation pour chaque

atome désigné par \mathbf{R} et chaque polarisation $\mu = x, y, z$).

$$M\ddot{u}_\mu(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial u_\mu(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}', \nu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') \quad (\text{IV.15})$$

avec M la matrice masse.

Dans le cas général, c'est-à-dire, sans autre hypothèse qu'une périodicité temporelle, les solutions peuvent être écrites sous la forme d'ondes monochromatiques :

$$u_\mu(\mathbf{R}) = \frac{u'_\mu(\mathbf{R})}{\sqrt{m(\mathbf{R})}} e^{-i\omega t} \quad (\text{IV.16})$$

où $m(\mathbf{R})$ et $u'_\mu(\mathbf{R})$ désigne respectivement la masse et la composante μ du vecteur de polarisation du mode normal associé à l'atome désigné par le vecteur position \mathbf{R} . Le système d'équation devient :

$$\omega^2 u'_\mu(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}', \nu} \frac{D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{\sqrt{m(\mathbf{R})m(\mathbf{R}')}} u'_\nu(\mathbf{R}') \quad (\text{IV.17})$$

Sous forme matricielle, nous retrouvons un problème aux valeurs propres :

$$\omega^2 \mathbf{U}' = \mathbf{D}_\mathbf{R} \mathbf{U}' \quad (\text{IV.18})$$

avec $\mathbf{U}' = (u'_x(\mathbf{R}_1), u'_y(\mathbf{R}_1), u'_z(\mathbf{R}_1), u'_x(\mathbf{R}_2), \dots, u'_z(\mathbf{R}_N))$, et la matrice dynamique totale :

$$\mathbf{D}_\mathbf{R} = \sum_{\mathbf{R}', \nu} \frac{D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{\sqrt{m(\mathbf{R})m(\mathbf{R}')}} \quad (\text{IV.19})$$

Il s'agit donc d'une matrice de taille $3N \times 3N$. Sa diagonalisation donne les $3N$ fréquences propres de vibration du cristal.

Dans le cas des conditions aux bords périodiques, les solutions sont prises sous la forme :

$$u_\mu(\mathbf{R}) = \frac{u_\mu^0(\mathbf{R})}{\sqrt{m(\mathbf{R})}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\eta - \omega t)} \quad (\text{IV.20})$$

Le problème au valeur propre s'écrit alors :

$$\omega^2 u_\mu^0(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}', \nu} \frac{D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{\sqrt{m(\mathbf{R})m(\mathbf{R}')}} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\eta - \mathbf{R}'_\eta)} u_\nu^0(\mathbf{R}') \quad (\text{IV.21})$$

ou sous forme matricielle :

$$\omega^2 \mathbf{U}^0 = \mathbf{D}_\mathbf{q} \mathbf{U}^0 \quad (\text{IV.22})$$

avec $\mathbf{U}^0 = (u_x^0(\mathbf{R}_1), u_y^0(\mathbf{R}_1), u_z^0(\mathbf{R}_1), u_x^0(\mathbf{R}_2), \dots, u_z^0(\mathbf{R}_{N_\kappa}))$, et la matrice dynamique ré-

duite :

$$\mathbf{D}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{R}', \nu} \frac{D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{\sqrt{m(\mathbf{R})m(\mathbf{R}')}} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_\eta - \mathbf{R}'_\eta)} \quad (\text{IV.23})$$

Grâce aux conditions périodiques, la somme $\sum_{\mathbf{R}', \nu}$ ne s'effectue plus sur l'ensemble des atomes du cristal mais uniquement sur les atomes constituant le motif (maille primitive). Il s'agit donc d'une matrice de taille $3N_\kappa \times 3N_\kappa$. Sa diagonalisation donne les $3N_\kappa$ fréquences propres de vibration du cristal associées au vecteur d'onde \mathbf{q} . Par conséquent, de la même manière que dans le cas 1D, le nombre de modes accessibles dépend des vecteurs d'onde \mathbf{q} permis par le réseau.

Les principaux atouts de cette méthode sont, d'une part, la possibilité d'extraire facilement le diagramme de bandes vibrationnelles en plus de la DOS et d'autre part, sa rapidité numérique en dépit d'une consommation de mémoire importante due au stockage des matrices.

IV.2.3 Octaèdre isolé

La méthode de la matrice dynamique peut être utilisée pour déterminer les 15 modes de l'octaèdre.

Soit un atome métallique de masse $m_{Me} = 50 u$ désigné par l'indice Me au sein d'une cage octaédrique composée de six ligands désignés par l'indice L et de masse $m_L = 10 u$. Pour simplifier le problème, il n'est considéré que deux types de liaisons. D'une part les liaisons métal-ligand MeL et d'autre part les liaisons ligand-ligand $LL - octa$. Ces dernières ont pour but de maintenir la structure octaédrique. Une approche alternative aurait consisté à utiliser une liaison angulaire, c'est-à-dire, qui force l'angle ligand-métal-ligand. Ces deux approches sont équivalentes. Les paramètres utilisés par la suite sont résumés dans la table IV.2.

Potentiel harmonique	Constante des forces C_{ij}	Distance d'équilibre δ_{ij}
Metal-ligand	$C_{MeL} = 200 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{MeL} = 2.0 \text{ \AA}$
Ligand-ligand (octaèdre)	$C_{LL-octa} = 100 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{LL-octa} = \sqrt{2}\delta_{MeL} \text{ \AA}$

TABLE IV.2 – Paramètres : l'octaèdre isolé

La détermination des fréquences propres se fait par la diagonalisation de la matrice dynamique de taille 21×21 . Sur les 21 modes propres, 6 sont égaux à zéro et représentent les translations et les rotations⁵. L'identification des autres modes est directe puisqu'il suffit de déterminer les vecteurs propres qui sont associés aux mouvements des atomes. La

5. Les translations peuvent être vues comme des vibrations de période temporelle infinie et donc de fréquence nulle. En revanche, les modes de rotation ont une période non nulle mais ne sont pas accessibles via la méthode de la matrice dynamique.

figure IV.2(haut) présente les six modes de vibration d'énergie distincts et leur dégénérescence respective tandis que la figure IV.2(bas) montre la densité d'états non normalisée associée à un octaèdre isolé. Nous retrouvons les $3N - 6 = 15$ modes de vibration de l'octaèdre. Il est intéressant de noter que sur les six modes distincts, seul les deux modes ν_5 et ν_6 montrent un déplacement de l'atome métallique.

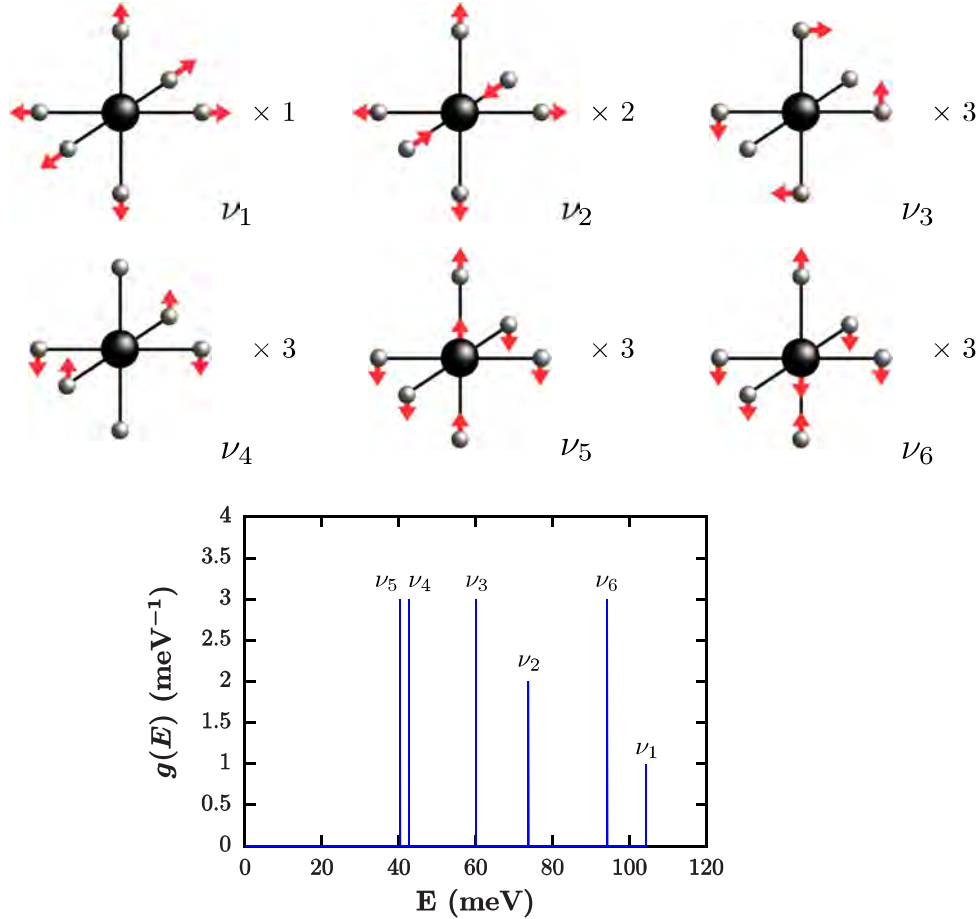


FIGURE IV.2 – Représentation schématique des six modes d'un octaèdre parfait (groupe de symétrie O_h) et de la densité d'états totale associée. Les modes ν_1 et ν_2 sont respectivement dégénérés une fois et deux fois tandis que les autres modes sont dégénérés trois fois.

IV.2.4 Réseau octaédrique

Le cas du réseau cubique à motif octaédrique est plus délicat. Le système considéré est présenté sur la figure IV.3(a). Les paramètres utilisés sont résumés dans la table IV.3. De la même manière que précédemment, les fréquences propres sont extraites en diagonalisant la matrice dynamique de taille 21×21 . En revanche, contrairement au cas de l'octaèdre isolé, les modes de vibrations dépendent du vecteur d'onde \mathbf{q} . Puisque le réseau direct est cubique et de paramètre de maille a , alors le réseau réciproque sera également cubique, d'arête $2\pi/a$.

Potentiel harmonique	Constante des forces C_{ij}	Distance d'équilibre δ_{ij}
Metal-ligand	$C_{MeL} = 200 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{MeL} = 2.0 \text{ \AA}$
Ligand-ligand (octaèdre)	$C_{LL-octa} = 100 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{LL-octa} = \sqrt{2}\delta_{MeL} \text{ \AA}$
Ligand-ligand (intermoléculaire)	$C_{LL-inter} = 250 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{LL-inter} = 1.0 \text{ \AA}$

TABLE IV.3 – Paramètres : réseau cubique à motif octaédrique

Nous avons vu que la périodicité du réseau permettait de restreindre les valeurs du vecteur d'onde à la première zone de Brillouin. Pour améliorer la lisibilité du diagramme de bandes, celui-ci est déterminé uniquement selon les directions de hautes symétries (voir figure IV.3(b)) où toute l'information sur les propriétés vibrationnelles sont présentes.

La DOS est déterminée à l'aide d'un échantillonnage aléatoire. Il est proposé, de manière aléatoire, $N_{\text{échan}}$ vecteurs d'ondes \mathbf{q} localisés dans la première zone de Brillouin. Les valeurs propres associées sont déterminées et regroupées par paquet de fréquences permettant par la suite de tracer la DOS. Celle-ci est alors normalisée par son aire.

La figure IV.3 présente (c) la courbe de dispersion et (d) la densité d'états vibrationnels normalisée. Il est difficile d'assigner les pics de la même manière que précédemment et ceci pour deux raisons. D'abords, à cause du couplage «inter-moléculaire»⁶ qui affectent les modes optiques et provoquent l'apparition de nouveaux modes dont la bande acoustique. Ensuite, les pics de la DOS représentent un ensemble de modes dont la fréquence évolue avec le vecteur d'onde. Ainsi, pour $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$, les fréquences des modes observées ne seront pas les mêmes que pour $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$.

Il est cependant possible de déterminer les plages de fréquences où l'on peut trouver un mode. La figure IV.4 présente la DOS et les modes de vibration associés. La notation ν_{μ}^* est utilisée pour noter un mode similaire à ν_{μ} mais notablement différent du cas de l'octaèdre isolé.

Le mode de respiration de l'octaèdre ν_1 est localisé à haute fréquence, entre 104 – 141 meV (141 meV quand $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$ et 104 meV quand $\mathbf{q} = \mathbf{\Gamma R}$). Le mode ν_2 est localisé entre 73 et 121 meV tandis que le mode ν_6 peut se situer entre 94 et 130 meV. Ce dernier est associé à un léger déplacement du métal. Dans cette région, de nouveaux modes apparaissent indiqués par ν_7 . Les pics fin localisés à 42.5 et 60 meV sont respectivement associés aux modes ν_4 et ν_3 (modes de bending). Ces modes sont très sensibles à une modification de la liaison $LL - octa$ et dépendent faiblement du vecteur d'onde. Finalement, le mode ν_5 est localisé aux alentours de 40.5 meV. C'est le second mode associé à un mouvement du centre métallique.

Le dernier point à étudier est la partie acoustique. Les modes associés correspondent à

6. Bien que les paramètres choisis aient comme objectif de simuler des réseaux de coordination, il est tout à fait envisageable de simuler des réseaux moléculaires en représentant l'ensemble du ligand par un atome de masse effective. Qualitativement, la molécule aurait le même comportement que l'octaèdre.

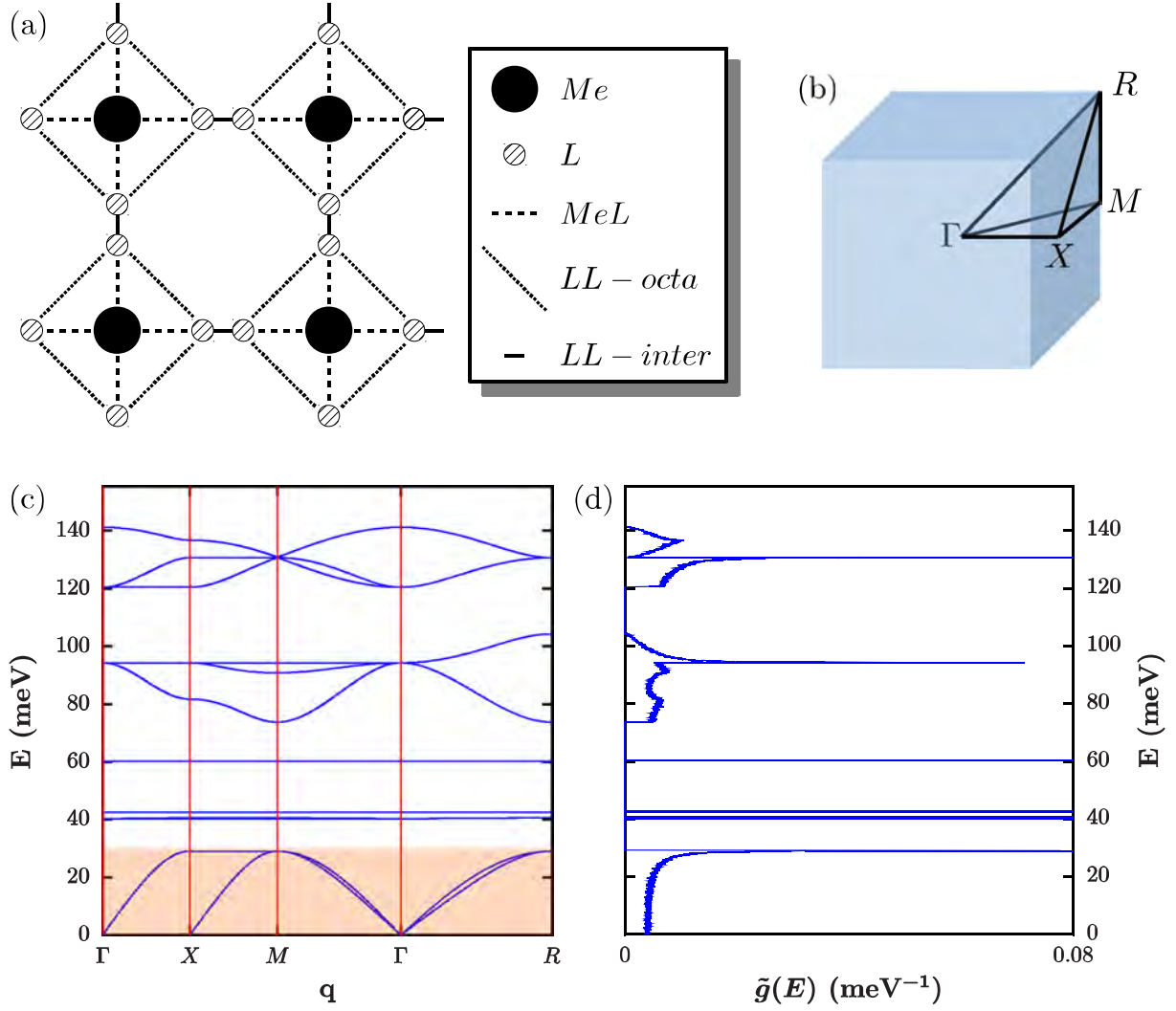


FIGURE IV.3 – (a) Projection en 2D du réseau cubique à motif octaédrique et des interactions considérées. (b) Représentation des points de haute symétrie du réseau réciproque cubique. $\Gamma = (0, 0, 0)$, $M = (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$, $X = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ et $R = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$. (c) Diagramme de bandes vibrationnelles représenté selon les axes de symétries principales et (d) densité d'états vibrationnels associée pour un réseau cubique à motif octaédrique. La bande acoustique est surlignée en orange.

un mouvement global de l'octaèdre de manière analogue à un réseau monoatomique. Dans le diagramme de bandes, il est possible d'observer deux branches acoustiques. La première est associée aux modes acoustiques longitudinaux et permet de déterminer la vitesse du son longitudinale v_l tandis que la seconde, dégénérée deux fois, est associée aux modes acoustiques transversaux et permet la détermination de la vitesse du son transversale.

Pour des énergies basses, le modèle de Debye prédit un comportement quadratique $g_D(E) \propto E^2$. Dans le système considéré, ce comportement n'est pas observé. A basse énergie, la DOS se comporte comme un système unidimensionnel. Cette observation peut s'interpréter par le faible couplage entre les différentes directions de l'espace. Dans cette approche, ni la température, ni les relaxations structurales qui en découlent, ne sont prises en compte. Elles ont cependant des conséquences importantes sur la densité d'états vibrationnels.

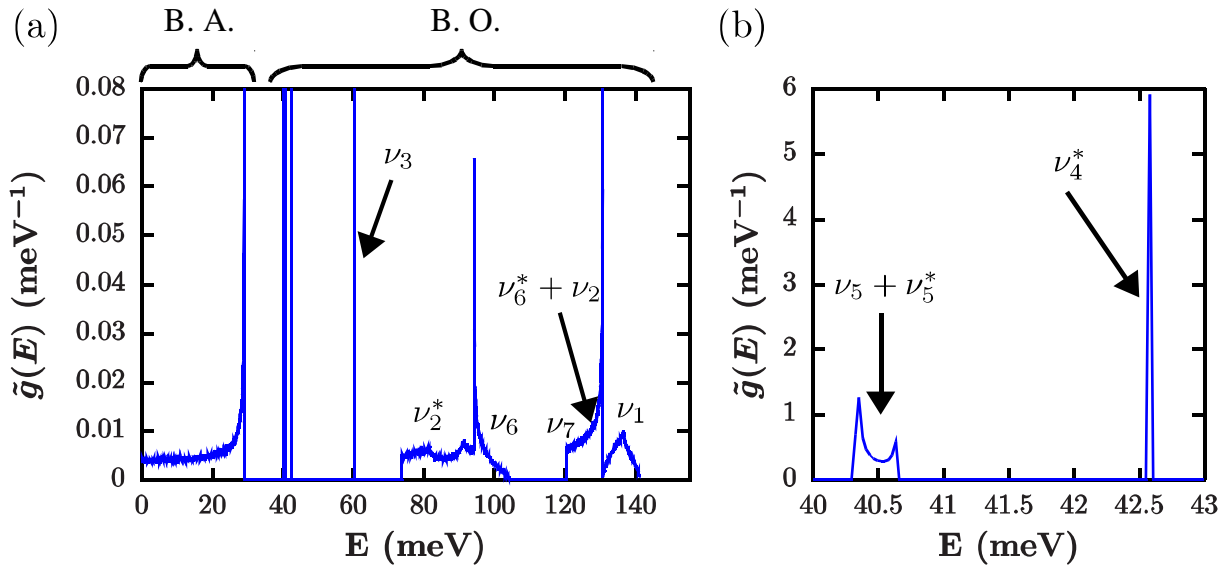


FIGURE IV.4 – (a) Indexation des pics de la DOS. La bande acoustique apparaît de zéro à 29 meV (B.A.) tandis que les bandes optiques (B.O.) apparaissent à plus haute énergie. Chaque pic a été assigné à un ou plusieurs modes. Un zoom (b) entre 40 et 43 meV a été réalisé pour pouvoir mieux observer les pics dans cette zone. L'exposant * signale une variation importante du mode par rapport à l'octaèdre isolé.

Une solution à ce problème serait de réaliser, à l'aide de simulations Monte Carlo, une relaxation thermique du réseau puis d'utiliser les nouvelles positions d'équilibre du réseau. Cependant, l'objectif est également d'étudier les effets de taille finie. La détermination des modes de vibrations de particules de taille finie exige de définir des conditions aux bords non périodiques. Il n'est alors plus possible de définir les solutions sous la forme d'onde plane. Le problème ne se résume plus au calcul des modes de vibrations de la maille primitive mais au calcul des modes de vibration de l'ensemble des atomes de la particule. Dans le cas d'une particule cubique à motif octaédrique de 10 nm, cela représente la

considération de $N = 64827$ atomes et la construction d'une matrice de taille $3N \times 3N \approx 38$ milliards. La limite majeure de cette technique est donc le coût en mémoire important nécessaire pour stocker la matrice dynamique et déterminer l'ensemble des valeurs propres.

Pour conclure sur cette méthode, elle est pertinente et efficace pour calculer le diagramme de bandes et la DOS du matériau massif. Une perspective intéressante serait de prendre en compte la température en couplant cette méthode à des simulations Monte Carlo. Ses points forts sont sa rapidité numérique et la facilité avec laquelle il est possible d'obtenir le diagramme de bandes.

IV.3 Dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire sont utilisées pour étudier la structure et la dynamique de la matière dans de nombreux domaines (biologie, chimie, physique). Cette technique a été largement utilisée pour la détermination des propriétés vibrationnelles [183–185] et a l'avantage de fonctionner dans le cas de nano-objets [186]. Dans le domaine de la transition de spin, la densité d'états vibrationnels a déjà été déterminé dans le cadre d'une description des molécules à transition de spin vibronique [187]. L'avantage de cette approche est de considérer explicitement la transition de spin à travers un potentiel à double puits. Le désavantage est de résumer la structure à un réseau cubique simple «monoatomique»⁷, très éloignée des composés à transition de spin. Par ailleurs, les échelles de temps de la transition de spin observées expérimentalement ($\sim 1 - 100$ ms) sont souvent bien supérieures aux échelles de temps accessible en dynamique moléculaire ($\sim 1 - 10$ ns). L'objectif de cette section est de poursuivre l'étude de la dynamique d'un réseau cubique simple à motif octaédrique en prenant en compte les relaxations thermiques, puis de suivre l'évolution de la densité d'états vibrationnels avec la taille.

IV.3.1 Méthode

IV.3.1.1 Autocorrelation des vitesses et densité d'états vibrationnels

Les méthodes usuelles pour calculer la DOS consiste à calculer les fréquences associées à un grand nombre de vecteurs d'onde pour ensuite construire la DOS. En dynamique moléculaire, les informations sur le vecteur d'onde sont implicitement contenues dans le mouvement des atomes composant le réseau.

Considérons la transformée de Fourier du vecteur vitesse d'un atome d'indice n :

$$\mathbf{v}_n(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{v}_n(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.24})$$

7. Dans ce modèle, les «atomes» représentent les molécules à transition de spin de manière analogue au modèle spin-phonon.

Son module s'écrit :

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{v}_n(\omega)|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{v}_n^*(t') \mathbf{v}_n(t) e^{-i\omega(t-t')} dt dt' \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{v}_n^*(t') \mathbf{v}_n(t' + t'') e^{-i\omega t''} dt'' dt'
 \end{aligned} \tag{IV.25}$$

avec $t'' = t - t'$.

Les composantes des vecteurs déplacement $u_j(t)$ peuvent être décrites comme la combinaison linéaire des déplacements (vecteurs propres) associés aux modes normaux s .

$$u_j(t) = \sum_s Q_{s,j} e^{i\omega_s t} \tag{IV.26}$$

La vitesse est directement déduite telle que :

$$v_j(t) = \sum_s Q_{s,j} (i\omega_s) e^{i\omega_s t} \tag{IV.27}$$

En injectant l'expression IV.27 dans l'équation IV.25 et en sommant sur les N atomes du système, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^N |\mathbf{v}_n(\omega)|^2 &= \sum_{j=1}^{3N} \sum_s \sum_{s'} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Q_{s',j}^* Q_{s,j} \omega_s \omega_{s'} e^{-i(\omega - \omega_s)t''} e^{i(\omega_s - \omega_{s'})t'} dt'' dt' \\
 &= \sum_{j=1}^{3N} \sum_s \sum_{s'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(Q_{s',j}^* Q_{s,j} \omega_s \omega_{s'} e^{-i(\omega - \omega_s)t''} dt'' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_s - \omega_{s'})t'} dt' \right) \\
 &= \sum_{j=1}^{3N} \sum_s \int_{-\infty}^{+\infty} |Q_{s,j}|^2 \omega_s^2 e^{-i(\omega - \omega_s)t''} dt''
 \end{aligned} \tag{IV.28}$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie permet d'écrire :

$$|Q_{s,j}|^2 \omega_s^2 = k_B T \tag{IV.29}$$

L'équation précédente se réécrit alors :

$$\sum_{n=1}^N |\mathbf{v}_n(\omega)|^2 = 3N k_B T \sum_s \delta(\omega - \omega_s) \tag{IV.30}$$

avec $g(\omega) = \sum_s \delta(\omega - \omega_s)$, la densité d'états vibrationnels.

Par ailleurs, en repartant de l'équation IV.25 et en considérant le système dans un

état stationnaire, on a :

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N |\mathbf{v}_n(\omega)|^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=1}^N \mathbf{v}_n(t' + t'') \mathbf{v}_n^*(t') dt' \right) e^{-i\omega t''} dt'' \\ &= \beta \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \sum_{n=1}^N \mathbf{v}_n(t' + t'') \mathbf{v}_n^*(t') \right\rangle_{t'} e^{-i\omega t''} dt'' \end{aligned} \quad (\text{IV.31})$$

avec $\left\langle \sum_{n=1}^N \mathbf{v}_n(t' + t'') \mathbf{v}_n^*(t') \right\rangle_{t'}$ la fonction d'auto-corrélation de l'atome n et β une constante.

En combinant les relations IV.30 et IV.31, il est possible de relier l'auto-corrélation des vitesses avec la densité d'états vibrationnels.

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{\beta}{3Nk_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \sum_{n=1}^N \mathbf{v}_n(t_0 + \tau) \mathbf{v}_n^*(t_0) \right\rangle e^{-i\omega \tau} d\tau \\ &= C_{nste} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(\tau) e^{-i\omega \tau} d\tau \end{aligned} \quad (\text{IV.32})$$

avec $\gamma(\tau)$ la fonction d'autocorrélation des vitesses. Les changements de variable $t' \rightarrow t_0$ et $t'' \rightarrow \tau$ ont été effectués pour mettre en évidence le choix d'un temps de référence t_0 qui est souvent fixé à 0 et le temps τ qui est la variable sur laquelle est réalisée l'autocorrélation des vitesses. Dans les simulations, la fonction d'autocorrélation est déterminée en définissant plusieurs temps de référence t_0 indépendants.

De plus, comme il n'est pas possible de réaliser des simulations sur un temps infini et que la fonction d'autocorrélation des vitesses est paire, une fenêtre temporelle allant de $\tau = 0$ à $\tau = \tau_{\max}$ est défini. Par conséquent, τ_{\max} détermine la résolution spectrale $\delta\omega$ de la densité d'états vibrationnels telle que $\delta\omega = \frac{2\pi}{\tau}$. De même, la résolution temporelle δt détermine la fenêtre spectrale telle que la pulsation maximum soit $\omega_{\max} = \frac{2\pi}{\delta t}$. Finalement, pour éviter des oscillations non physique due à la coupure du signal⁸, $\gamma(\tau)$ a été convoluée avec une gaussienne.

La méconnaissance de la constante reliant la transformée de Fourier de l'autocorrélation des vitesses $\gamma(\tau)$ avec la DOS n'empêche pas la détermination de la DOS normalisée définie comme :

$$\tilde{g}(\omega) = \frac{g(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) d\omega} \quad (\text{IV.33})$$

8. Ces oscillations sont dues à la convolution de $\gamma(\tau)$ avec la fenêtre temporelle qui a la forme d'une fonction porte.

IV.3.1.2 Algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet est l'une des méthodes d'intégration les plus utilisées dans le cadre de la dynamique moléculaire. En plus d'être rapide, il respecte trois critères essentiels :

1. Il est réversible dans le temps. Aux incertitudes numériques près, l'inversion du temps permet de retrouver l'instant initial.
2. L'énergie est conservée. Contrairement à un algorithme de type Euler qui montre une divergence après un certain temps, l'algorithme de Verlet a tendance à osciller autour de l'énergie moyenne, permettant une meilleure stabilité.
3. Finalement, il conserve le volume dans l'espace des phases (théorème de Liouville).

Dans l'algorithme de Verlet classique, la position d'une particule i au temps t est obtenue à partir d'un développement de série de Taylor de la position au temps $t - \delta t$ et au temps $t + \delta t$ conduisant à :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad (\text{IV.34})$$

avec $\mathbf{r}_i(t)$ la position et $\mathbf{a}_i(t)$ l'accélération de la particule i au temps t . L'erreur à chaque pas d'intégration est donc en $o(\delta t^4)$. La vitesse $\mathbf{v}_i(t)$ est déduite de la manière suivante :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (\text{IV.35})$$

avec une erreur en $o(\delta t^2)$. De plus, la détermination de la position $\mathbf{r}_i(t + \delta t)$ nécessite de connaître la position en $\mathbf{r}_i(t)$ et en $\mathbf{r}_i(t - \delta t)$, ce qui pose un problème lors du premier pas de temps.

Pour corriger ces défauts, l'algorithme de «velocity Verlet» a été développé. Il a été montré qu'il menait aux mêmes trajectoires que l'algorithme de Verlet classique tout en diminuant l'erreur sur la vitesse. Cet algorithme suit les étapes suivantes :

1. Les vitesses à $t + \delta t/2$ sont calculées à partir des vitesses et des accélérations telles que $\mathbf{v}_i(t + \delta t/2) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t/2$.
2. Les positions sont actualisées telles que $\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2/2 = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \delta t/2)\delta t$.
3. Les accélérations $\mathbf{a}_i(t + \delta t)$, découlant des forces, sont déterminées à partir des nouvelles positions.
4. Finalement, les vitesses à $t + \delta t$ sont déterminées $\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \delta t/2) + \mathbf{a}_i(t + \delta t/2)\delta t/2 = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t))\delta t$.

Ainsi, les vitesses sont calculées tous les demi pas de temps. La détermination de la position à un temps donné ne dépend plus que de la position, de la vitesse et de l'accélération

au pas de temps précédent. C'est cet algorithme qui sera utilisé au cours des simulations de dynamique moléculaire.

IV.3.1.3 Thermostat de Nosé-Hoover

La dynamique moléculaire est parfaitement adaptée pour réaliser des simulations dans l'ensemble microcanonique (NVE). Pour contrôler la température, il est cependant nécessaire de se placer dans un autre ensemble thermodynamique. Par simplicité, on ne cherchera pas à contrôler la pression et nous nous placerons dans l'ensemble canonique (NVT) à l'aide du thermostat de Nosé-Hoover [188, 189].

Toutes les méthodes de contrôle de la température passent par l'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie à travers l'énergie cinétique instantanée :

$$E_C = \frac{3}{2}Nk_B T = \sum_i \frac{1}{2}m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (\text{IV.36})$$

La majorité des méthodes proposent de modifier les vitesses de manière abrupte en respectant la distribution de Maxwell-Boltzmann. Cela a pour conséquence une perte de la dynamique de la particule dont la vitesse a été ajustée et induit nécessairement un biais dans le calcul de l'autocorrélation des vitesses.

En cela, le thermostat de Nosé-Hoover a l'avantage de maintenir une continuité dans l'évolution temporelle des vitesses. Ce thermostat peut être vu comme l'ajout d'un coefficient de friction dans les équations du mouvement (voir annexe C). Ce coefficient de friction s'ajuste en fonction de la température du système et de la température voulue, permettant des oscillations autour de cette dernière.

Dans le cadre du thermostat de Nosé-Hoover, la vitesse s'écrit :

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \left(\mathbf{a}_i(t) - \mathbf{v}_i(t) \frac{d\xi}{dt}(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t) - \mathbf{v}_i(t + \delta t) \frac{d\xi}{dt}(t + \delta t) \right) \delta t \quad (\text{IV.37})$$

où ξ est défini telle que :

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 - 3Nk_B T_{\text{bain}} \right] \quad (\text{IV.38})$$

avec Q le paramètre de « masse » du thermostat. Comme nous pouvons le voir, le contrôle de la température n'est pas imposé sur la variable $\frac{d\xi}{dt}$ mais sur sa dérivée temporelle. Cette propriété permet de ne pas contraindre de manière trop importante les vitesses en permettant des oscillations de la température. Ces oscillations dépendent de la « masse » du thermostat $Q = 3Nk_B T_{\text{bain}} \tau^2$. τ représente une échelle de temps caractéristique du déplacement des atomes. Dans la pratique, si τ est trop grand, le bain n'arrive pas à imposer sa température au système. En revanche, si τ est trop petit, alors le thermostat

provoque des oscillations des vitesses non physique. Ces oscillations apparaissent alors directement dans la DOS extraite, ce qui nous permet d'ajuster la valeur de τ . Dans les simulations effectuées, il a été choisi $\tau \approx 0.1$ ps.

Bien que l'énergie du système considéré ne soit plus conservée (ensemble canonique), la somme de l'énergie du système et du thermostat reste dans l'ensemble microcanonique. L'équation de conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$E_{NH} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 + E_{pot} + \frac{1}{2} Q \left(\frac{d\xi}{dt} \right)^2 + 3Nk_B T_{\text{bain}} \xi \quad (\text{IV.39})$$

L'algorithme utilisé au cours des simulations est le suivant :

1. La position $\xi(t)$, la vitesse $d\xi/dt(t)$ et l'accélération $d^2\xi/dt^2$ du thermostat sont mis à jour :
 - $\frac{d^2\xi}{dt^2}(t) = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2(t + \delta t) - 3Nk_B T_{\text{bain}} \right]$
 - $\frac{d\xi}{dt}(t + \delta t/2) = \frac{d\xi}{dt}(t) + \frac{d^2\xi}{dt^2}(t) \delta t/2$
 - $\xi(t + \delta t) = \xi(t) + \frac{d\xi}{dt}(t + \delta t/2) \delta t$
2. Les vitesses à $t + \delta t/2$ sont calculées à partir des vitesses et des accélérations telles que $\mathbf{v}_i(t + \delta t/2) = \mathbf{v}_i(t) + \left(\mathbf{a}_i(t) - \mathbf{v}_i(t) \frac{d\xi}{dt}(t) \right) \delta t/2$.
3. Les positions sont actualisées telles que $\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \delta t/2) \delta t$.
4. Les accélérations $\mathbf{a}_i(t + \delta t)$, découlant des forces, sont déterminées à partir des nouvelles positions.
5. Finalement, les vitesses des particules à $t + \delta t$ sont déterminées $\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \delta t/2) + \left(\mathbf{a}_i(t + \delta t) - \mathbf{v}_i(t + \delta t) \frac{d\xi}{dt}(t + \delta t) \right) \delta t/2$ ainsi que la vitesse du thermostat $\frac{d\xi}{dt}(t + \delta t) = \frac{d\xi}{dt}(t + \delta t/2) + \frac{d^2\xi}{dt^2}(t + \delta t) \delta t/2$

Les étapes 1 à 4 peuvent être réalisées sans difficulté. En revanche, l'étape 5 nécessite la résolution d'une équation implicite. En effet, la vitesse au temps $t + \delta t$ dépend d'elle même :

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \delta t/2) + \left(\mathbf{a}_i(t + \delta t) - \mathbf{v}_i(t + \delta t) \frac{d\xi}{dt}(t + \delta t) \right) \delta t/2 \quad (\text{IV.40})$$

avec :

$$\frac{d\xi}{dt}(t + \delta t) = \frac{d\xi}{dt}(t + \delta t/2) + \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2(t + \delta t) - 3Nk_B T_{\text{bain}} \right] \delta t/2 \quad (\text{IV.41})$$

Ce problème peut être résolu à l'aide de la méthode de Newton-Raphson. Cependant cette méthode nécessite de résoudre un système de N équations par itération et de vérifier la

convergence des solutions. Dans un soucis de gain de temps, l'approximation suivante à été réalisée :

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \delta t/2) + \left(\mathbf{a}_i(t + \delta t) - \mathbf{v}_i(t + \delta t/2) \frac{d\xi}{dt}(t + \delta t/2) \right) \delta t/2 \quad (\text{IV.42})$$

IV.3.1.4 Exemple : le réseau cubique simple

Considérons le cas d'école [183] d'un réseau cubique simple monoatomique où ne sont pris en compte que les interactions entre les premiers et les seconds voisins à l'aide d'un potentiel de type Lennard-Jones 6-3 telle que l'énergie du système soit :

$$U = \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon \left(\left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^6 - 2 \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^3 \right) + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \epsilon \left(\left(\frac{a\sqrt{2}}{r_{ij}} \right)^6 - 2 \left(\frac{a\sqrt{2}}{r_{ij}} \right)^3 \right) \quad (\text{IV.43})$$

avec a le paramètre de maille, ϵ la profondeur de puits et r_{ij} , la distance entre l'atome i et l'atome j .

Dans l'approximation harmonique, il est possible d'exprimer les constantes des forces équivalentes (raideur) pour les premiers voisins C et les seconds voisins C' telles que :

$$C = \frac{18\epsilon}{a^2} \quad (\text{IV.44})$$

$$C' = \frac{1}{2} \frac{18\epsilon}{a^2} \quad (\text{IV.45})$$

Il devient alors possible de comparer les densités d'états issues de la dynamique moléculaire et de la matrice dynamique. La figure IV.5(a) présente la fonction d'auto-corrélation des vitesses. A $t = 0$, la corrélation est parfaite. Elle est suivie d'oscillations d'amplitudes décroissantes avec le temps qui convergent vers zéro. La non convergence de l'auto-corrélation des vitesses signifie généralement un problème de stabilité du système. La figure IV.5(b) montre les densités d'états issues de la technique de la matrice dynamique et de la dynamique moléculaire.

Les unités sont adimensionnées telles que :

$$\begin{aligned} C^* &= C/u_C = 1 \\ m^* &= m/u_m = 1 \\ a^* &= a/u_a = 1 \\ T^* &= T/u_T = T \frac{k_B}{Ca^2} \\ t^* &= t/u_t = \sqrt{m/C} \end{aligned} \quad (\text{IV.46})$$

avec m la masse et t le temps. u_ν représente l'unité de la grandeur ν . L'exposant $*$ indique

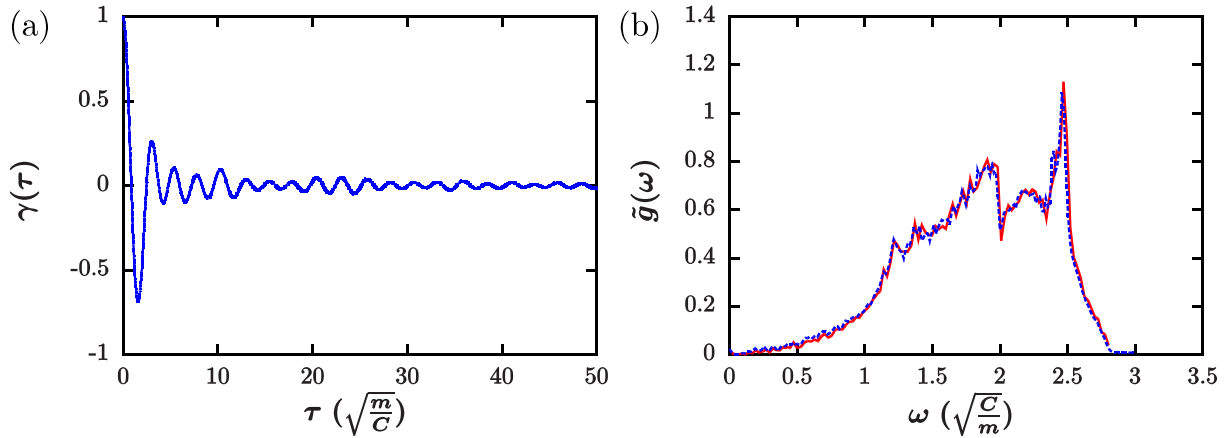


FIGURE IV.5 – (a) Fonction d'autocorrélation des vitesses d'une particule cubique de réseau cubique composée de 20^3 atomes. (b) Densité d'états vibrationnels obtenue par la méthode de la matrice dynamique (rouge) et par la transformée de Fourier de l'autocorrélation des vitesses (tirets bleus).

une grandeur adimensionnée.

Comme nous pouvons le remarquer, les deux techniques sont en très bon accord. La densité d'états issue de la dynamique moléculaire a été obtenue pour $T^* = 0.01$. Il est possible de montrer que les différences augmentent avec la température, du fait de l'expansion thermique pris en compte dans le cas de la dynamique moléculaire.

L'un des atouts de cette méthode est donc d'être capable de rendre compte de la dynamique du réseau à une température non nulle. En revanche, la détermination du diagramme de bandes est plus délicate. Elle nécessite l'utilisation des conditions aux bords périodiques et consiste à construire la matrice dynamique à partir des mouvements des atomes [190].

IV.3.2 Réseau octaédrique

IV.3.2.1 Le matériau massif

Dans un premier temps, les simulations du réseau cubique à motif octaédrique ont été réalisées dans l'état BS en utilisant les mêmes paramètres que dans le cas de la matrice dynamique (voir table IV.3).

Du fait de la prise en compte de la température, un potentiel Lennard Jones entre centres métalliques a été introduit pour maintenir la structure cubique et prendre en compte la dilatation thermique.

Cependant, on observe numériquement une diminution du paramètre de maille avec l'augmentation de la température. Cette contraction thermique est caractéristique de la géométrie octaédrique ou tétraédrique [191]. On la retrouve, entre autre, dans les analogues de bleu de Prusse [192, 193] où avec l'augmentation de la température, les octa-

èdres tournent les uns par rapport aux autres (voir figure IV.6(a)). La conséquence est une diminution du coefficient d'expansion thermique pouvant aller jusqu'à un coefficient négatif. Il est intéressant de noter que dans les composés à transition de spin de la famille des clathrates de Hofmann, le coefficient de dilatation thermique est très légèrement négatif [194].

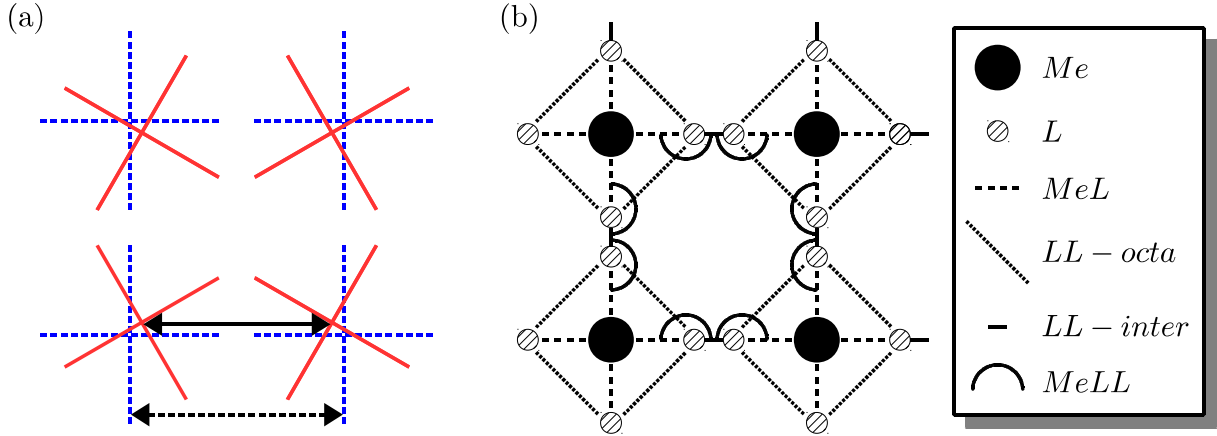


FIGURE IV.6 – (a) Représentation schématique du changement de paramètre de maille induit par les oscillations transversales des liaisons inter-octaèdres. Les tirets bleus indiquent des octaèdres à température nulle tandis qu'en rouge sont représentés les octaèdres à une température non nulle. (b) Représentation 2D du système simulé. En comparaison de la méthode de la matrice dynamique, des interactions harmoniques angulaires $MeLL$ sont considérées.

Pour contrôler la structure du réseau, un potentiel angulaire harmonique a été ajouté (voir IV.6(b)). L'annexe B présente en détail la procédure utilisée. Les potentiels Lennard-Jones n'étant plus nécessaire à la stabilité de la structure, ils ont été retirés pour diminuer la complexité du problème. Les paramètres utilisés dans les simulations de dynamique moléculaires sont résumés dans la table IV.4. La contrainte angulaire a été définie de manière à avoir un coefficient de dilatation thermique proche de zéro.

Dans un premier temps, la DOS a été calculée pour un réseau comportant 50 mailles élémentaires en considérant des conditions aux bords périodiques à $T = 300$ K. Le système est considéré dans l'état BS. La figure IV.7(a) montre la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Comme on peut le voir, son comportement est plus complexe que dans le cas du cubique simple. La figure IV.7(b) présente la DOS associée (bleu) qui est comparé à la DOS extraite de la technique de la matrice dynamique (gris). Tandis que les bandes optiques au dessus de 75 meV sont en bon accords, nous pouvons observer des différences notables pour les fréquences de vibrations inférieures. Ces différences peuvent être attribuées à un couplage des modes de vibration, en dynamique moléculaire, souvent caractérisé par un élargissement énergétique des bandes. L'origine de ce couplage provient, d'une part, de la prise en compte de la température et donc des effets de relaxation du réseau et d'autre

Potentiel harmonique	Constante des forces	Distance d'équilibre
Me-L (HS)	$C_{MeL}^{HS} = 150 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{MeL}^{HS} = 2.2 \text{ \AA}$
Me-L (BS)	$C_{MeL}^{BS} = 200 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{MeL}^{BS} = 2.0 \text{ \AA}$
L-L (octaèdre) (HS)	$C_{LL-octa}^{HS} = 75 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{LL-octa}^{HS} = \sqrt{2}\delta_{MeL}^{HS} \text{ \AA}$
L-L (octaèdre) (BS)	$C_{LL-octa}^{BS} = 100 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{LL-octa}^{BS} = \sqrt{2}\delta_{MeL}^{BS} \text{ \AA}$
L-L (intermoléculaire)	$C_{LL-inter} = 250 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$	$\delta_{LL-inter} = 1.0 \text{ \AA}$
Potentiel angulaire	Constante des forces	Angle d'équilibre
Me-L-L	$C_\theta = 12.5 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$	$\theta_0 = \pi \text{ rad}$

TABLE IV.4 – Paramètres utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire d'un réseau cubique à motif octaédrique

part, de l'ajout de la contrainte d'angle qui renforce le couplage selon les différentes directions de l'espace.

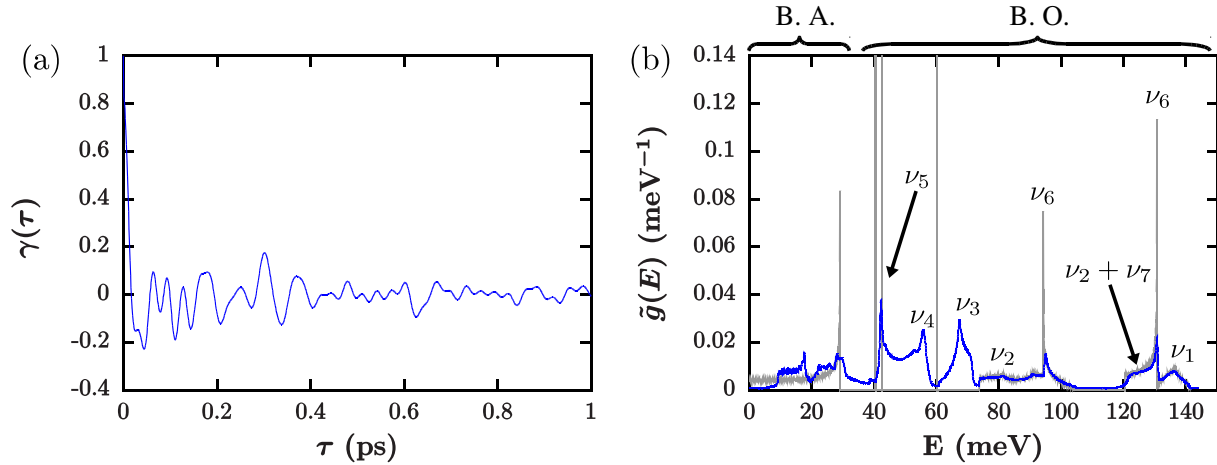


FIGURE IV.7 – (a) Fonction d'autocorrélation des vitesses des atomes composant un réseau cubique à motif octaédrique. Il est considéré 50 mailles primitives dans les trois directions de l'espace ainsi que les conditions aux bords périodiques. (b) Densité d'états vibrationnels obtenue par la méthode de la matrice dynamique (gris) et par la transformée de Fourier de l'autocorrélation des vitesses (bleu). Les modes de l'octaèdre isolé ont été identifiés. La bande acoustique prend fin aux alentours de 35 meV.

Bien que nous n'ayons pas accès au diagramme de bandes, il reste possible en comparant les deux méthodes et en jouant sur les paramètres (masses et constantes des forces) d'identifier les modes. Les bandes optiques hautes fréquences sont facilement identifiable du fait de leur bonne concordance avec la méthode de la matrice dynamique. La modification de la masse du centre métallique permet de déterminer la position des modes ν_5 et ν_6 . Par élimination et en jouant sur les autres paramètres, nous pouvons en déduire les

derniers modes. Il faut cependant garder à l'esprit que dans le cas d'un réseau, les modes observés ne sont pas identiques aux modes de l'octaèdre isolé. De plus, les différents couplages peuvent induire l'apparition de nouveaux modes. De même, l'indication des bandes acoustiques et optiques de la figure IV.7(b) reste qualitative. Sans l'accès au diagramme de bandes, il est difficile d'estimer avec exactitude la limite entre modes acoustiques et optiques. D'autant plus qu'il peut se produire des couplages. L'estimation de la première singularité de van Hove indique que la première branche acoustique atteint la limite de la première zone de Brillouin aux alentours de 16 meV. Cela peut correspondre au pic localisé à 18 meV.

La détermination de l'auto-corrélation des vitesses des atomes métalliques permet l'obtention de la DOS partielle du centre métallique de manière analogue à la diffusion nucléaire inélastique. Les règles de sélection sont relativement proches puisque dans les deux situations, un mode ne sera visible que s'il est associé à un déplacement du métal. La figure IV.8 compare la DOS totale (a) et partielle (b). Du fait de la masse plus importante des atomes métalliques, leurs modes de vibration se trouvent à plus basse énergie.

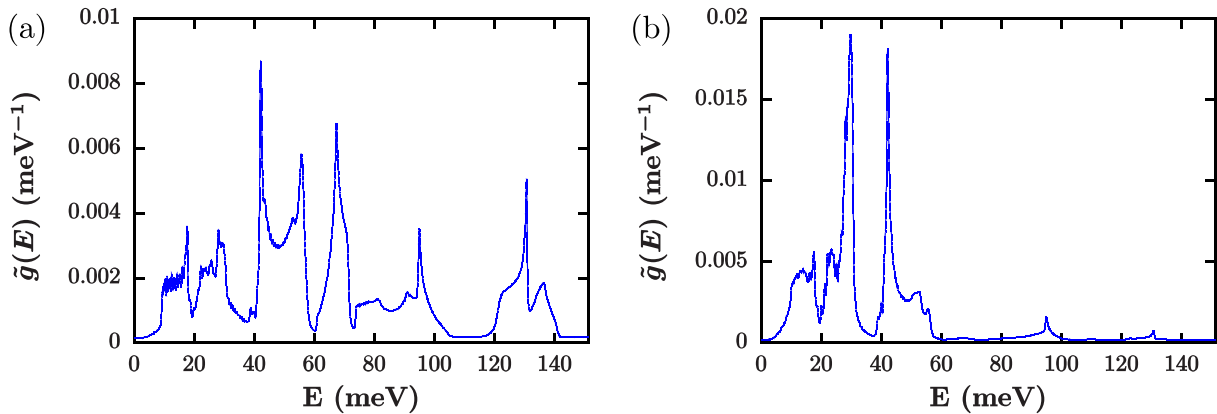


FIGURE IV.8 – (a) Densité d'états vibrationnels totale. (b) Densité d'états vibrationnels partielle du métal.

Finalement, bien qu'il ne soit pas possible dans le cadre de ce modèle de simuler la transition de spin, il est possible de déterminer la DOS dans les deux états de spin. Le calcul de la DOS dans l'état HS a été effectué en considérant un changement de la raideur des constantes des forces telle que $C_{MeL}^{BS}/C_{MeL}^{HS} = 1.33$ et $C_{LL-octa} = C_{MeL}/2$ ainsi qu'une augmentation de la distance métal-ligand de 0.2 Å. La figure IV.9 présente la DOS totale (a) et partielle (b) du réseau dans l'état BS (bleu) et HS (rouge). De manière générale, nous pouvons observer une diminution des fréquences de vibrations quand nous passons de l'état BS vers l'état HS.

De la même manière qu'au chapitre III, il est possible d'estimer l'énergie et l'entropie vibrationnelles ainsi que la constante des forces moyenne et la vitesse du son de Debye. La table IV.5 résume les paramètres extraits en fonction de l'état de spin.

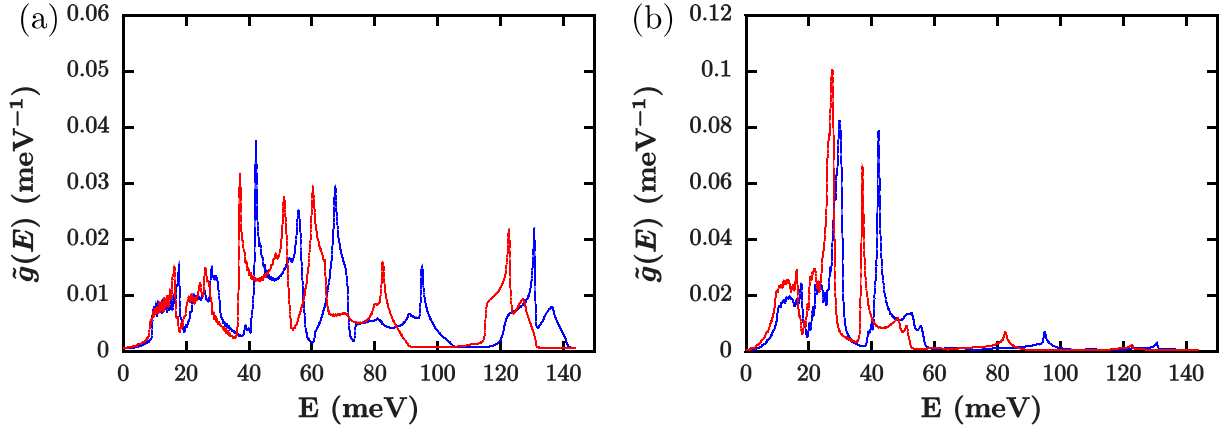


FIGURE IV.9 – Densité d'états vibrationnels totale (a) et partielle du métal (b) dans l'état BS (bleu) et HS (rouge).

	BS - totale	HS - totale	BS - partielle	HS - partielle
$\langle C \rangle$ (N/m)	325	283	306	216
s_N (k_B)	1.55	1.67	2.83	3.30
u_N (meV)	120.08	115.35	91.55	87.67
v_D (m/s)	6150(200)	4670(100)	5500(150)	4120(100)

TABLE IV.5 – Grandeurs extraites des DOS totales et partielles pour les deux états de spin obtenues à 300 K.

De manière analogue aux résultats issus de la diffusion nucléaire inélastique, nous pouvons observer que dans l'état HS, l'entropie vibrationnelle est plus élevée tandis que l'énergie interne vibrationnelle est plus faible montrant que les vibrations du réseau favorise l'état HS. De plus, les valeurs obtenues sont relativement proche de l'expérience.

La constante des forces moyenne de la DOS totale montre une plus faible variation que dans le cas de la DOS partielle. Cette observation s'explique par le fait que ce sont les modes associés au métal qui sont les plus sensibles à l'état de spin. Dans le cas de la DOS partielle, la constante des forces moyenne se rapproche de celle observée expérimentalement bien que l'écart soit plus faible.

Finalement, nous pouvons remarquer les valeurs importantes des vitesses du son de Debye calculées qui corrobore l'énergie élevée à laquelle se trouve la première singularité de van Hove. Par ailleurs, il faut noter que les valeurs extraites pour les DOS totale et partielle montrent un écart systématique. Cet écart est attendu dans le cas de la diffusion nucléaire inélastique [195]. Les valeurs estimées à partir de la DOS partielle sont toujours sous-estimée.

Les incertitudes proviennent de la difficulté à définir la plage énergétique nécessaire à la détermination de la vitesse du son. Le rapport des vitesses du son de Debye reste le même $v_D^{\text{BS}}/v_D^{\text{HS}} \approx 1.33$.

Pour conclure, en vue de se rapprocher de l'expérience, deux points pourraient être améliorés. Le premier serait un renforcement de la liaison $LL-inter$. En effet, expérimentalement, on s'attend à observer les modes associés aux ponts cyanides à des fréquences de l'ordre de 2000 cm^{-1} dans les clathrates de Hofmann. Dans les simulations présentées, les modes correspondant se situent aux alentours de 1000 cm^{-1} . Le deuxième point serait une diminution des contraintes angulaires qui provoquent une rigidification importante du réseau tout en s'assurant du maintien de la structure. Pour atteindre cet objectif, il serait nécessaire de considérer des potentiels additionnels et par conséquent de complexifier l'Hamiltonien. Cependant, bien que quantitativement éloigné de l'expérience, ce modèle permettra d'identifier un certain nombre de mécanismes à l'origine des observations expérimentales.

IV.3.2.2 Effets de taille finie

a) Conditions aux bords périodiques et libres

Nous avons vu que le modèle numérique utilisé permet de retrouver les bons ordres de grandeurs. Dans cette section, nous nous concentrerons sur les effets de taille finie en commençant par une comparaison entre un système aux conditions aux bords périodiques et un système aux bords libres.

La figure IV.10 présente les DOS totales (a) et partielles (b) d'un système aux conditions aux bords périodiques (bleu) et aux conditions aux bords libres (rouge) composé de 50^3 octaèdres.

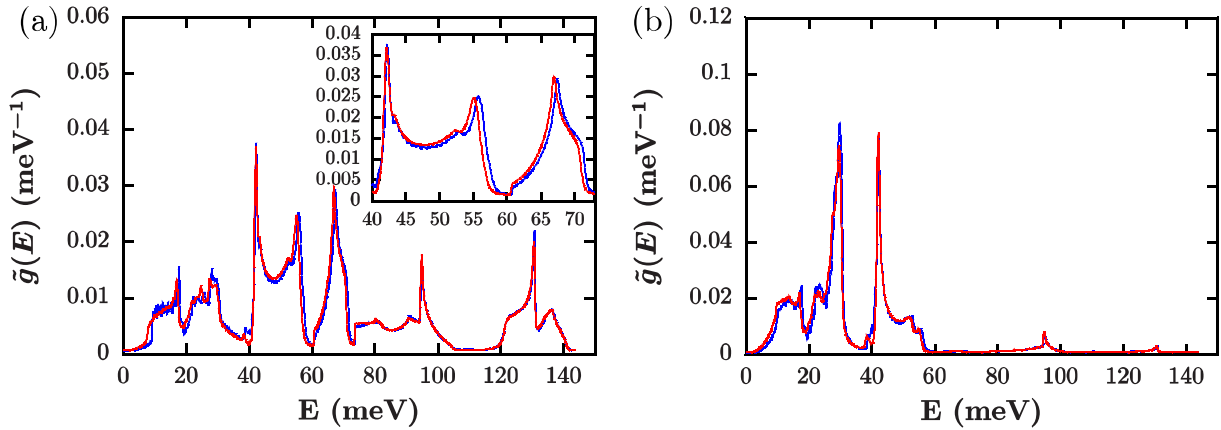


FIGURE IV.10 – Densités d'états totales (a) et partielles (b) d'un système composé de 50^3 octaèdres avec des conditions aux bords périodiques (bleu) et libres (rouge).

Trois observations peuvent être faites. Premièrement, les modes optiques sont peu affectés par la création de surfaces à l'exception d'un très léger ramollissement des modes autour de 50-70 meV associé à des modes de bending sans déplacement du centre métallique. A l'opposé, les modes acoustiques subissent une diminution significative de leur

fréquence. Ce ramollissement s'explique par la présence de surfaces libres. La suppression des conditions aux bords périodiques permet à la particule de se déformer. Ainsi, les modes de vibration d'ensemble sont moins contraints. De plus, l'amplitude de vibration augmente en surface et entraîne naturellement une diminution de la fréquence de vibration. Ce phénomène est accentué par le fait que les simulations sont réalisées dans l'ensemble canonique (isochore-isotherme). Le système aux conditions périodiques a donc un volume fixe ne lui permettant pas de relaxer totalement les contraintes structurales.

Finalement, nous pouvons observer un lissage de la DOS dans le cas des surfaces libres. Ce phénomène est due à une levée de dégénérescence associée aux inhomogénéités induites par les surfaces. En d'autres mots, les surfaces tendent à diminuer les effets de quantification des états vibrationnels.

Les quantités extraites de la DOS sont résumées dans la table IV.6. Nous pouvons observer que la constante des forces diminue très légèrement lors de la création des surfaces. En revanche, le changement de la vitesse du son est bien plus important et montre une diminution importante de l'ordre de 20%. Finalement, la création de surfaces impliquent l'augmentation de l'entropie vibrationnelle due à la levée de dégénérescence induite par les inhomogénéités spatiales ainsi qu'une légère diminution de l'énergie interne vibrationnelle qui peut être comprise du fait du ramollissement des modes acoustiques.

	Périodique - totale	Libre - totale	Périodique - partielle	Libre - partielle
$\langle C \rangle$ (N/m)	325(3)	322(3)	306(3)	290(3)
s_N (k_B)	1.55(5)	1.59(5)	2.83(5)	2.96(5)
u_N (meV)	120.08(10)	119.77(10)	91.55(10)	90.85(10)
v_D (m/s)	6150(200)	5120(200)	5500(150)	4420(100)

TABLE IV.6 – Grandeurs extraites des DOS totales et partielles pour un réseau composé de 50^3 octaèdres avec conditions aux bords périodiques et aux conditions aux bords libres.

Il est intéressant de suivre l'évolution de la différence de propriétés entre les deux états de spin suite à la création d'une surface. La table IV.7 présente l'évolution des paramètres thermodynamiques extraits pour les deux phases dans le cas d'une particule aux surfaces libres de 24.5 nm.

La première chose que l'on peut observer est que lors de la création de surface, l'évolution des propriétés vibrationnelles du réseau dans la phase HS est similaire à celle dans la phase BS. La diminution de la vitesse du son n'est cependant que de l'ordre de 10 %.

Le deuxième point important est la diminution de l'écart des grandeurs extraites entre les deux états de spin. En particulier, l'augmentation de vitesse du son associée au passage de l'état HS vers l'état BS passe de ~ 33 % (conditions périodiques) à ~ 18 %. Comme dit précédemment, les simulations aux conditions aux bords périodiques sont réalisées dans l'ensemble canonique. Le volume est donc fixe et le réseau ne peut pas relaxer les

	BS - totale	HS - totale	BS - partielle	HS - partielle
$\langle C \rangle$ (N/m)	322(3)	272(3)	290(3)	216(3)
s_N (k_B)	1.59(5)	1.78(5)	2.96(5)	3.36(5)
u_N (meV)	119.77(10)	113.90(10)	90.85(10)	87.63(10)
v_D (m/s)	5120(200)	4230(100)	4420(100)	3820(100)

TABLE IV.7 – Grandeurs extraites des DOS totales et partielles pour une particule composé de 50^3 octaèdres aux conditions aux bords libres dans les phases BS et HS.

contraintes résiduelles. On peut s'attendre à ce que ces contraintes soient plus faibles dans la phase HS, dont le module élastique est plus faible. Par conséquent, la suppression des conditions aux bords périodiques provoque un changement de propriétés plus faible dans la phase HS que dans la phase BS.

Dans la suite, la considération des conditions périodiques nous permettra d'identifier les effets de quantification pure des effets de surfaces.

b) Conséquence de la réduction de la taille sur la DOS

La figure IV.11 présente les densités d'états totales (a) et partielles (b) pour trois particules (système aux conditions aux bords libres) composées de 50^3 (24.5 nm), 20^3 (9.5 nm) et 6^3 (2.5 nm) octaèdres. Il est possible d'observer la discrétisation des modes avec la réduction de la taille. Il est également possible de discerner le décalage en fréquence de quelques pics. La figure IV.11(b) montre clairement un ramollissement des modes localisés autour de 42 meV qui sont associés à un déplacement du centre métallique. De même, il est possible d'observer la présence d'un GAP acoustique.

En spectroscopie Raman et pour d'autres matériaux, il a été observé un durcissement des modes acoustiques et un ramollissement des modes optiques. Les auteurs associent ces phénomènes à un confinement spatial des phonons à l'aide du modèle de corrélation [136, 137]. Dans ce modèle, la probabilité de présence du phonon dans une nanoparticule est identique à celle du phonon au sein du matériau massif multipliée par un facteur de pondération spatial qui prend généralement la forme d'une Gaussienne dépendant du paramètre de maille et de la taille de l'objet. La fonction d'état qui en découle permet de reproduire les observations expérimentales. Cependant, ces observations sont en partie liées à une relaxation des règles de sélection du Raman due au facteur de pondération.

La figure IV.11(c) présente les DOS pour un système de 50^3 et 6^3 octaèdres dans le cas des conditions aux bords périodiques. Les effets de surface sont ainsi éliminés et il ne reste plus que les effets de taille finie à proprement parlés. Comme nous pouvons le voir, la suppression des surfaces provoquent une augmentation de la discrétisation des modes, résultat d'une augmentation de la dégénérescence des états vibrationnels. De plus, il n'y a plus de ramollissement du mode optique. Ce résultat semble indiquer que le ramollissement

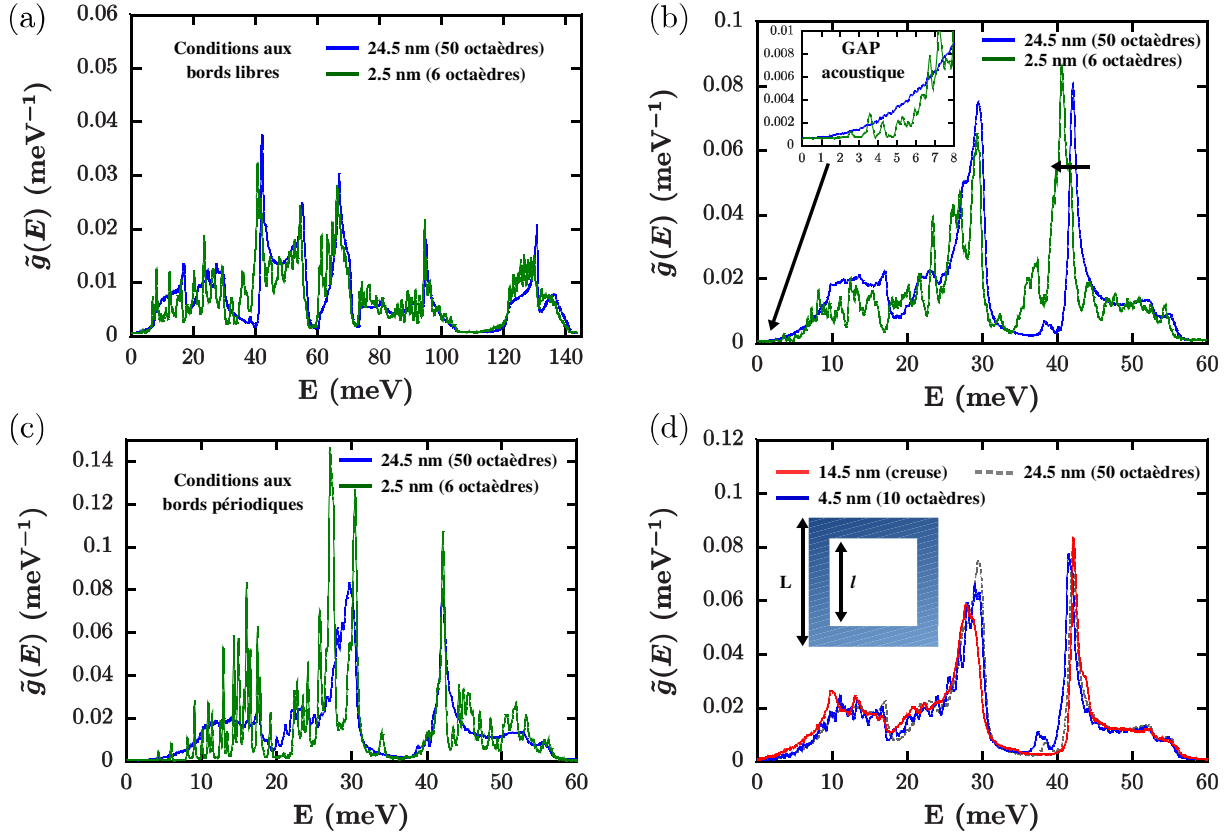


FIGURE IV.11 – Les densités d'états totales (a) et partielles (b) de particules de 50^3 (bleu) et de 6^3 (rouge) octaèdres sont représentées. Avec la réduction de la taille, une diminution de la fréquence du pic optique localisé aux alentours de 42 meV est visible. Par ailleurs, le caractère quadratique à basse fréquence disparaît progressivement, laissant place à un GAP acoustique. (c) DOS partielles de systèmes de 50^3 et de 6^3 octaèdres avec les conditions aux bords périodiques. (d) DOS partielles d'une particule de 50^3 octaèdres (tirets gris), de 10^3 octaèdres (bleu) et d'une particule creuse de 30 octaèdres de large dont 22^3 octaèdres ont été retirés au centre (rouge).

du mode optique est la conséquence d'une augmentation du rapport surface sur volume.

Pour confirmer ce résultat, les DOS de deux objets comportant un nombre d'octaèdres très différent mais avec un même rapport surface-sur-volume ont été comparées. La figure IV.11(d) montre la DOS pour une particule de 10^3 octaèdres aux conditions aux bords libres dont 49% de ses octaèdres sont localisés en surface. Cette DOS est comparée à la DOS d'une particule creuse. La particule a une taille de 30 octaèdres sur une arête ($L = 14.5$ nm). Les octaèdres du cœur de la particule sont retirés tels que la largeur du trou ainsi créé soit de 22 octaèdres ($l = 10.5$ nm). Cela correspond à une épaisseur de 4 couches d'octaèdres ($t = 1.5$ nm). La particule creuse contient ainsi 16352 octaèdres dont 50% se situe en surface.

Ces deux objets présentent un nombre totale d'octaèdres très différent mais ils ont la même proportion d'octaèdres en surface. Ainsi, nous pouvons nous attendre à des effets de

surface très similaire dans les deux situations. Sur la figure IV.11(d), nous pouvons voir que bien que la nouvelle morphologie (particule creuse) provoque un ramollissement des modes acoustiques, davantage délocalisés et donc sensibles aux modifications géométriques, la fréquence du pic optique localisé autour de 42 meV ne montre pas de ramollissement en comparaison des particules de grandes tailles. Malgré une même proportion d'octaèdres en surface, le phénomène n'est pas observé dans le cas de la particule creuse, laissant penser qu'il ne s'agit pas d'un effet de surface. Cependant, il faut rester prudent, puisque cette nouvelle géométrie peut induire des contraintes dans l'objet et provoquer un durcissement d'une partie des modes, compensant ainsi le ramollissement.

Les observations faites sur les figures IV.11(c) et (d) peuvent paraître contradictoire. En effet, lorsque les effets de surface sont éliminés en supprimant les surfaces, le ramollissement n'est plus observé indiquant que l'origine du phénomène n'est pas due à la quantification. En revanche, lorsque les effets de surface sont supposés les mêmes en conservant la même proportion d'octaèdres en surface mais que le nombre d'octaèdres est différent, le ramollissement est observé, laissant penser qu'il ne s'agit pas d'un effet de surface. Dans les deux situations, le confinement spatial est moindre que dans le cas d'une nanoparticule. Les conditions périodiques ont pour conséquence de rendre le milieu virtuellement infini mais restreint le nombre d'états énergétiques accessibles tandis que le confinement des phonons au sein de la particule creuse ne s'effectue, au mieux, que sur une direction de l'espace. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que le ramollissement des pics est due à un confinement spatial, c'est-à-dire, à l'impossibilité pour un phonon de se propager au delà de l'interface (libre parcours moyen $\sim L$).

La figure IV.12 montre l'évolution de la fréquence du pic optique suivi en fonction de la taille (a) et de l'inverse de la taille (b). Le décalage de fréquence suit une loi algébrique (empirique) en $L^{-\gamma}$ avec $\gamma = 1$. Ce type de comportement a été reporté pour d'autres matériaux, avec $\gamma \neq 1$, tels que pour des nanocristaux de TiO_2 [180] de Si [196, 197] ou de boehmite [198]. Les auteurs associent la valeur de l'exposant γ aux propriétés structurales du matériau et à la géométrie de l'objet.

Pour ce qui est du GAP acoustique, il découle d'un effet de quantification dépendant de l'environnement, de la géométrie et des propriétés élastiques de l'objet. Il est possible de montrer que la limite du GAP acoustique, définie par le premier pic observable, augmente avec la rigidification des liaisons ainsi qu'avec l'inverse de la taille de la particule⁹ et peut

9. Dans le cadre de l'hypothèse d'une discrétisation des modes sans modification profonde des courbes de dispersion, l'écart entre deux états vibrationnels est $\Delta q = \frac{2\pi}{L}$ avec L , la taille du système. En supposant une relation linéaire entre le vecteur d'onde et la fréquence pour la branche acoustique transversale telle que $\Delta\omega = v_t \Delta q$ avec v_t , la vitesse du son transversale, une relation simple reliant la fréquence du premier mode à la taille du système peut être obtenue :

$$\Delta E = \hbar \Delta\omega = \hbar v_t \frac{2\pi}{L}$$

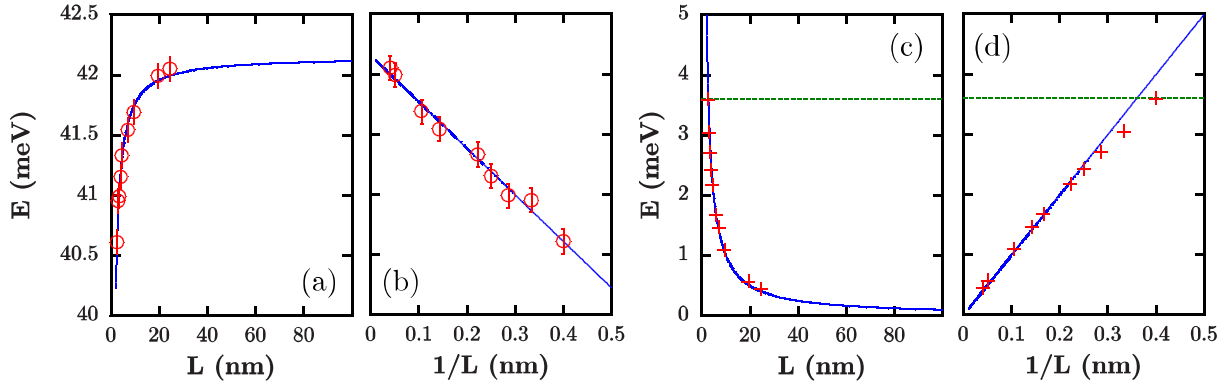


FIGURE IV.12 – Évolution du pic localisé autour de 42 meV en fonction de la taille (a) et de l'inverse de la taille (b) des particules. Les points de la courbe ont été ajustés par une relation de la forme $E(L) = E(\infty)(1 + A/L)$ où A est une constante. Évolution du premier pic visible en fonction de la taille (c) et de l'inverse de la taille (d) des particules. Les points de la courbe ont été ajustés par une relation de la forme $E(L) = C/L$ où C est une constante.

être décrite par le modèle de Lamb.

La figure IV.12(c) présente l'évolution en fonction de la taille du premier pic observé avec la taille tandis que la figure IV.12(d) montre que l'évolution est linéaire en fonction de l'inverse de la taille avec une déviation pour les plus petites particules. Cette déviation a déjà été discutée et peut être associée à la non linéarité de la relation de dispersion des bandes acoustiques [199]. En effet, le modèle de Lamb est basé sur l'approximation d'une relation linéaire entre la fréquence et le vecteur d'onde. Dans les solides, celle-ci est valide pour les modes acoustiques au centre de la première zone de Brillouin (PZB). La limite de validité de ce comportement linéaire est souvent estimée à $1/5$ du bord de la PZB. Précédemment, nous avons estimée que la première branche acoustique atteignait le bord de la PZB aux alentours de 18 meV (première singularité de van Hove). Nous pouvons donc nous attendre à un écart du comportement linéaire au dessus de 3.6 meV. Pour résumé, la réduction de taille des particules entraîne une augmentation de la fréquence en suivant le modèle de Lamb. En considérant que la forme de la relation de dispersion reste la même à l'échelle nanométrique, il est possible d'estimer une fréquence limite où la relation de dispersion ne peut plus être considérée linéaire. Au dessus de cette fréquence, $E_{lim} \approx 3.6$ meV, le modèle de Lamb ne décrit plus correctement le comportement des modes acoustiques trop proche du bord de la PZB. La limite estimée est représentée sur la figure IV.12(d) en tirets verts et correspond à une déviation de 10 % par rapport au comportement linéaire.

c) Évolution des grandeurs extraites

De la même manière que pour le cas périodique, l'énergie interne vibrationnelle, l'entropie vibrationnelle et la constante des forces moyenne pour les différentes tailles de particule ont été extraites (voir figure IV.13).

Une augmentation de l'énergie interne et de la constante des forces moyenne et une diminution de l'entropie sont observées avec la réduction de la taille. Ces résultats sont très différents de ceux extraits de la diffusion nucléaire inélastique où l'énergie interne et la constante des forces sont constantes dans la phase HT et décroissent dans la phase BT du fait de la présence d'une fraction résiduelle HS tandis que dans les deux situations, il y a une augmentation de l'entropie vibrationnelle.

Dans le cas des simulations, ces différences peuvent être en grande partie attribuées à la présence du GAP acoustique et à la discrétisation des modes provoquant une augmentation de l'aire de la partie optique au détriment de la partie acoustique¹⁰. Une seconde explication est l'absence de défauts structuraux en surface. Or, expérimentalement, il a été observé un changement de géométrie des particules passant d'objets cubiques à des agrégats circulaires. L'augmentation du désordre en surface tend à lever les dégénérescences et à atténuer les effets de discrétisation.

La vitesse du son de Debye n'a pas pu être évaluée du fait de la présence du GAP acoustique. Il est intéressant de noter que ces effets de discrétisation apparaissent d'autant plus vite que l'objet est rigide. En choisissant un autre jeu de paramètres, c'est-à-dire, en simulant un autre type de composé, les effets de discrétisation apparaîtront pour des tailles différentes.

Finalement, une autre différence par rapport à l'expérience est la non considération de la dispersion en taille des particules. Pour rendre compte des conséquences sur la DOS, une distribution en taille a été réalisée et les DOS des différentes particules ont été convoluées. La figure IV.14 présente la DOS d'une particule de 3 nm et la DOS d'un ensemble de particules dont la taille moyenne est de 3.11 nm avec un écart-type de 0.46 nm (15%). Dans ce second cas, il a été considéré 2 particules de 2.5 nm, 4 particules de 3 nm, 2 particules de 3.5 nm et 1 particule de 4 nm. Malgré le fait que nous ne considérons pas de changement de formes, il est clair que la distribution de taille tend à dissimuler les effets de discrétisation des modes en lissant la courbe. Nous pouvons donc nous attendre à une réaugmentation de l'entropie vibrationnelle. Cependant, la distribution en taille seule ne permet pas d'expliquer l'augmentation de l'entropie observée expérimentalement. Au mieux, nous pouvons nous attendre à retrouver celle du matériau massif.

10. Une autre façon de le voir est qu'une diminution des états vibrationnels accessibles est analogue à une augmentation des dégénérescences.

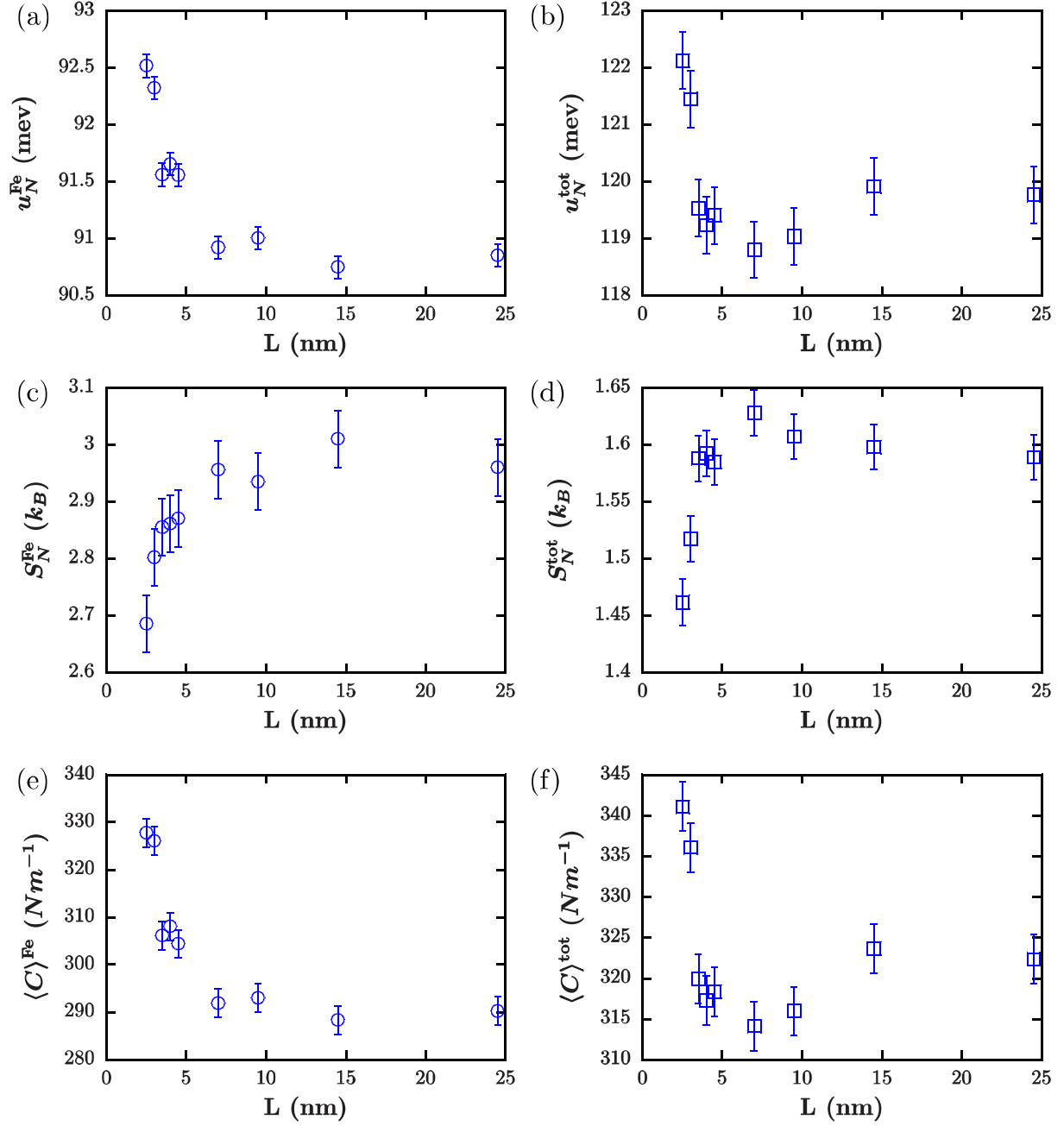


FIGURE IV.13 – Énergies internes vibrationnelles extraites des DOS partielle (a) et totale (b). Entropies vibrationnelles extraites des DOS partielle (c) et totale (d). Constantes des forces moyennes extraites des DOS partielle (e) et totale (f).

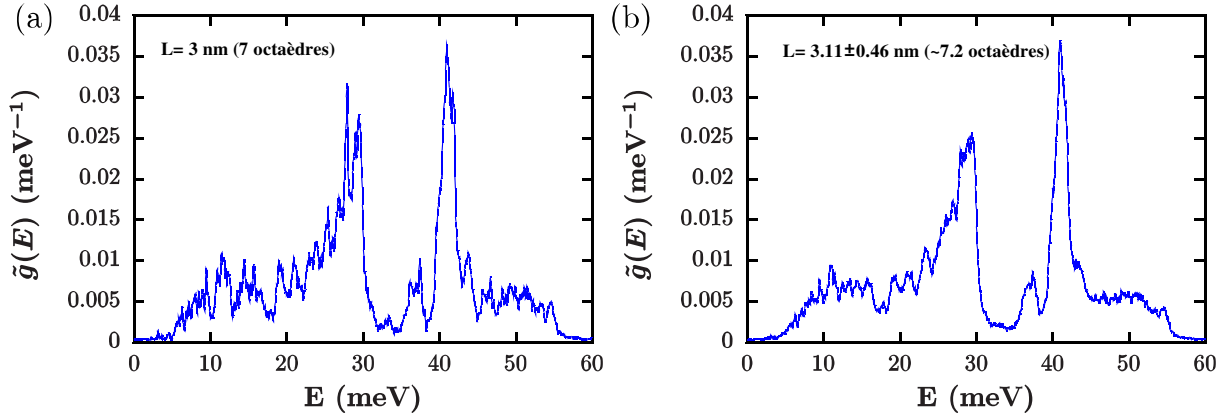


FIGURE IV.14 – Densité d'états vibrationnels d'une particule de 7^3 octaèdres (a) et d'un groupe de particules (b) composés de 2 particules de 6^3 octaèdres, de 4 particules de 7^3 octaèdres, de 2 particules de 8^3 octaèdres et de 1 particule de 9^3 octaèdres.

IV.4 Conclusions

Dans ce chapitre, une étude numérique de la dynamique du réseau a été réalisée. L'objectif n'était pas de reproduire fidèlement l'expérience mais d'étudier un système dont la structure était suffisamment proche de l'expérience pour en permettre la comparaison et suffisamment général pour étendre les observations à d'autres composés.

Deux techniques ont été utilisées. D'abord la méthode de la matrice dynamique qui a permis l'identification des modes optiques et la manière dont les modes des octaèdres se couplent au sein d'un réseau. Le diagramme de bande du matériau massif a été extrait mais montre un comportement linéaire de la partie acoustique au lieu du comportement quadratique attendu. Ce phénomène s'explique par le faible couplage selon les différentes directions de l'espace due à l'absence de relaxations thermiques ($T = 0$ K). Par ailleurs, cette méthode ne permet pas la simulation de grands systèmes du fait des limitations techniques en terme de stockage mémoire.

Pour aller plus loin, des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées. La température est contrôlée à l'aide d'un thermostat de Nosé-Hoover et la densité d'états vibrationnels est extraite à partir de l'auto-corrélation des vitesses.

Dans un premier temps, le système massif est étudié à l'aide des conditions aux bords périodiques. La comparaison avec la méthode de la matrice dynamique montre une bonne concordance de la partie optique mais d'importantes différences de la partie acoustique. Les simulations de dynamique moléculaire permettent de retrouver le comportement quadratique à basse fréquence. Les deux états de spin ont été simulés en modifiant la raideur et les distances d'équilibre des potentiels harmoniques de l'octaèdre tout en maintenant constant les potentiels inter-octaèdres. La conséquence est une augmentation des fréquences de vibration lors du passage de l'état HS vers l'état BS et en particulier des fréquences des modes associés au centre métallique. Toutes les bandes ne sont pas affectées.

tées de la même manière. En effet, la variation de la constante des forces moyenne est plus importante dans la DOS partielle du fait du changement des potentiels intra-octaèdres qui influencent de manière importante les modes associés au déplacement du métal.

Dans un deuxième temps, la présence de surfaces est considérée par l'intermédiaire des conditions aux bords libres. La conséquence est une diminution de la vitesse du son et une levée de dégénérescence provoquant une diminution des effets de discrétisation. Il en découle une augmentation de l'entropie vibrationnelle.

Finalement, lorsque la taille des particules est réduite, les effets de discrétisation deviennent apparents. La présence d'un GAP acoustique, suivant une loi algébrique en $1/L$, empêche la détermination de la vitesse du son. Ce GAP est très bien expliqué par la quantification des modes des branches acoustiques. Par ailleurs, une diminution de la fréquence de quelques pics optiques est observée, semblant suivre une loi algébrique en $1/L$. Des simulations avec les conditions aux bords périodiques (sans surface) semblent montrer qu'il ne s'agit pas d'un effet de quantification des modes tandis que la simulation d'objets ayant le même rapport surface sur volume mais disposant d'un nombre différent d'octaèdres suggère qu'il ne s'agit pas d'un effet de surface. Ces observations peuvent cependant être reproduites par un modèle de confinement spatial. C'est donc ce phénomène qui serait à l'origine du ramollissement des modes optiques.

Les grandeurs extraites montrent un comportement différent de l'expérience. Notamment, il est observé numériquement une diminution de l'entropie. Celle-ci peut être attribuée aux effets de quantification provoquant une diminution de l'aire de la partie acoustique de la DOS au profit de la partie optique. C'est ce même phénomène qui explique l'augmentation de la constante des forces moyenne avec la réduction de la taille.

Ces différences entre l'expérience et les simulations montrent que les effets de quantification due à un défaut de coordination n'expliquent pas les observations expérimentales. Il est donc probable que les phénomènes observés expérimentalement soient dues à des effets d'interface (contraintes d'interface) ou à des effets de distributions de forme. L'étape suivante serait donc une étude des effets d'environnement (conditions aux bords spécifiques) et la prise en compte de particules de différentes formes.

Conclusion Générale

Cette thèse porte sur l'étude du phénomène de transition de spin dans les nanoparticules. Dans un premier temps, nous avons fait le bilan des récentes observations expérimentales et des études théoriques menées durant ces dernières années. Cela nous a permis d'identifier les différents ingrédients physico-chimiques susceptibles de modifier les propriétés de transition de spin à l'échelle nanométrique et de les comparer avec d'autres transitions de phases. Le problème posé, le choix a été fait de se focaliser sur deux points :

- la poursuite de l'étude des effets de surface, à travers une investigation des phénomènes de relaxation des surfaces.
- l'étude de la dynamique du réseau de manière expérimentale et théorique/numérique.

Ces dernières années, il a été montré qu'une grande partie des observations expérimentales (pertes du cycle d'hystérésis, changement de température de transition) pouvaient s'expliquer par la suppression des liaisons de surface. Néanmoins, ces considérations ne permettaient pas de reproduire la présence d'un effet mémoire à l'échelle nanométrique, ni la présence de fractions résiduelles (transitions incomplètes) qui peuvent apparaître dans certains composés.

La bistabilité à l'échelle nanométrique fut expliquée par une augmentation des modules élastiques effectifs avec la réduction de la taille qui fut corroborée par l'observation expérimentale de l'augmentation de la température de Debye dans les nano-objets. Par conséquent, le premier objectif du chapitre II fut de réaliser des simulations atomistiques d'une particule cœur-coquille, dont les liaisons de surface sont renforcées par rapport aux liaisons du cœur. Ces simulations permirent ainsi de montrer qu'il existe différents processus expliquant l'augmentation de la température de Debye avec la taille et ayant pour conséquence la conservation de la bistabilité à l'échelle nanométrique. Ces processus mènent nécessairement à une augmentation de l'énergie d'interface entre les phases HS et BS et donc à une augmentation de l'énergie de barrière.

De plus, il a été mis en évidence que les propriétés des surfaces affectaient en profondeur les propriétés de la particule et qu'il était possible de définir une taille limite à partir de laquelle les propriétés de la particule étaient gouvernées par celles des surfaces. Par conséquent, le second objectif du chapitre II fut l'étude des relaxations de surface et

de leur contribution aux grandeurs thermodynamiques au cours de la transition de spin à l'aide d'un modèle de type Ising résolu en champ moyen inhomogène. Il fut montré que la contribution des relaxations de surface aux grandeurs thermodynamiques devient importante à l'approche de la transition.

Finalement, le dernier point abordé dans le chapitre II fut la présence d'une fraction résiduelle à l'échelle nanométrique et supposée localisée en surface. Deux approches furent menées pour expliquer ces transitions incomplètes. La première consiste à considérer une modification locale des propriétés vibrationnelles des centres métalliques en surface menant à une diminution de la température de transition des surfaces. La seconde consiste à considérer un réseau composé de deux types de centres métalliques, l'un pouvant commuter (centre actif) et l'autre non (centre inactif). Ce système se rapproche davantage des réseaux de coordination à transition de spin qui semblent systématiquement montrer une fraction résiduelle à l'échelle nanométrique. Les centres inactifs créent des contraintes de compression importantes dans le cœur de la particule. Ces contraintes de compression provoquent une augmentation de la température de transition des centres métalliques localisés dans le cœur mais ne modifient que légèrement la température de transition des centres métalliques localisés en surface. Les deux situations mènent à des transitions en deux étapes : une transition de la surface à basse température, puis une transition du cœur à plus haute température. Expérimentalement, la transition de la surface ne serait pas accessible à cause des effets de trempe.

Dans le but d'étudier les propriétés élastiques avec la réduction de la taille, la densité d'états vibrationnels du fer fut déterminée par diffusion nucléaire inélastique. Le chapitre III fait donc l'objet de l'étude expérimentale de la dynamique du réseau d'un réseau de coordination à transition de spin de la famille des clathrates de Hofmann tandis que le chapitre IV se concentre sur l'étude théorique/numérique de la dynamique du réseau d'un réseau cubique à motif octaédrique dans l'objectif de discuter des résultats expérimentaux.

La vitesse du son de Debye fut extraite de la partie basse fréquence de la densité d'états vibrationnels. Celle-ci permet l'estimation des modules d'Young pour les plus grandes particules. Malgré la présence d'une fraction résiduelle HS, une augmentation de la vitesse du son de Debye dans les deux états de spin est observée, en bon accord avec les résultats issus de la spectroscopie Mössbauer. En plus d'avoir accès à la vitesse du son, la connaissance de la densité d'états vibrationnels nous renseigne sur l'ensemble de la dynamique du réseau. La partie optique semble indiquer que l'environnement immédiat du centre de fer reste identique avec la réduction de la taille malgré un changement de forme de la particule tandis que la partie acoustique montre de nouveaux modes acoustiques qu'il est possible d'associer avec des modes de respiration ou de surface. Cette technique permet également de sonder les effets de matrice, montrant de nouveaux modes acoustiques et une transition plus complète lorsque les particules sont situées dans des pores de chitosan plutôt qu'au sein d'une matrice d'AOT. Tandis que dans la matrice d'AOT, les particules

de 3.8 nm ne présentent pas de cycle d'hystérésis, au sein des pores de chitosan, un effet mémoire est observé. Cette différence de propriété est accompagnée par un écart plus important entre les vitesses du son de Debye des deux états de spin dans le cas de la matrice de chitosan.

Il faut cependant rester prudent car les paramètres tels que la vitesse du son de Debye ou les modules élastiques sont des grandeurs macroscopiques définies dans le cadre de la mécanique des milieux continus ou de la limite thermodynamique. Bien que la vitesse du son de Debye continue d'être une grandeur représentative de la partie basse fréquence, elle n'a probablement plus le sens d'une vitesse de propagation d'une onde sonore. L'augmentation de ce paramètre peut avoir plusieurs origines. Il peut s'agir d'un effet d'interface à travers des contraintes de compression ayant tendance à provoquer une augmentation des fréquences de l'ensemble des modes de vibration. Il peut également s'agir d'un effet de quantification dont la conséquence est l'apparition d'un GAP acoustique lorsque l'on s'éloigne de la limite thermodynamique. Ce GAP, dissimulé par la distribution de taille et de formes des objets, pourrait biaiser le calcul de la vitesse du son. Finalement, les simulations montrent qu'un effet de confinement mène à une diminution des fréquences des modes optiques. Expérimentalement, il est possible d'observer une très légère diminution des modes optiques. Malheureusement, le ramollissement observé se situe approximativement dans l'erreur expérimentale sur l'énergie et il n'est donc pas possible d'en tirer des conclusions.

Finalement, bien que permettant une meilleure compréhension de la dynamique du réseau dans les réseaux de coordination à transition de spin, ces études ouvrent de nombreuses questions et perspectives. Le suivi des modes de vibration avec la taille, la forme et l'environnement pourrait fournir de précieux renseignements sur les contraintes à l'interface et sur le confinement des phonons permettant de mieux comprendre leur rôle dans le phénomène de transition de spin à l'échelle nanométrique. À terme la détermination du diagramme de bandes vibrationnelles représente un enjeu important. En effet, puisque ces matériaux sont des isolants, les propriétés de conduction thermique sont gouvernées par les phonons. La détermination des propriétés vibrationnelles permettrait également de comprendre les processus d'échange thermique entre les particules et leur environnement. La diffusion nucléaire inélastique est également une technique idéale pour l'étude d'objets originaux tels que des particules coeurs-coquilles où il serait possible d'obtenir la densité d'états vibrationnels soit de la coquille soit du cœur et ainsi d'avoir une meilleure compréhension du couplage mécanique entre les deux.

De manière générale, une étude expérimentale systématique de la dynamique du réseau de différents composés (complexes moléculaires, réseaux de coordination 1D, 2D et 3D) pour différentes formes d'objets à l'aide de la diffusion nucléaire inélastique et d'autres techniques (diffusion inélastique des neutrons, diffusion inélastique des rayons X, diffusion Raman) permettraient la détermination du diagramme de bande du matériau massif ainsi

que l'identification des mécanismes clés expliquant les origines de la bistabilité et des fractions résiduelles observées à l'échelle nanométrique. Bien que cette thèse se focalise sur les composés à transition de spin et plus particulièrement sur les réseaux de coordination à transition de spin, une grande partie des résultats issues du chapitre II peuvent être étendus à d'autres transitions de phase gouvernées par un fort couplage électron-phonon tandis que les résultats du chapitre IV s'étendent également aux composés disposant d'une structure cristallographique proche.

Annexe A

Dépendance en température de la densité d'états vibrationnels

Dans l'approximation harmonique et loin de la température de transition, la densité d'états vibrationnels (DOS) ne devrait pas dépendre de la température. La figure A.1(a) montre la DOS des nanoparticules de 51 nm dans une matrice d'AOT pour différentes températures. Les DOS à 50 et 310 K ont été obtenues lors d'une première session de synchrotron. Les DOS à 100, 150 et 300 K ont été obtenues, dix mois plus tard, lors d'une seconde session. Il est possible d'observer de légers changements entre les spectres à 50, 100 et 150 K qui correspondent à la phase à basse température (BT). De la même manière, les spectres de la phase à haute température (HT) à 300 et 310 K présentent de subtiles différences.

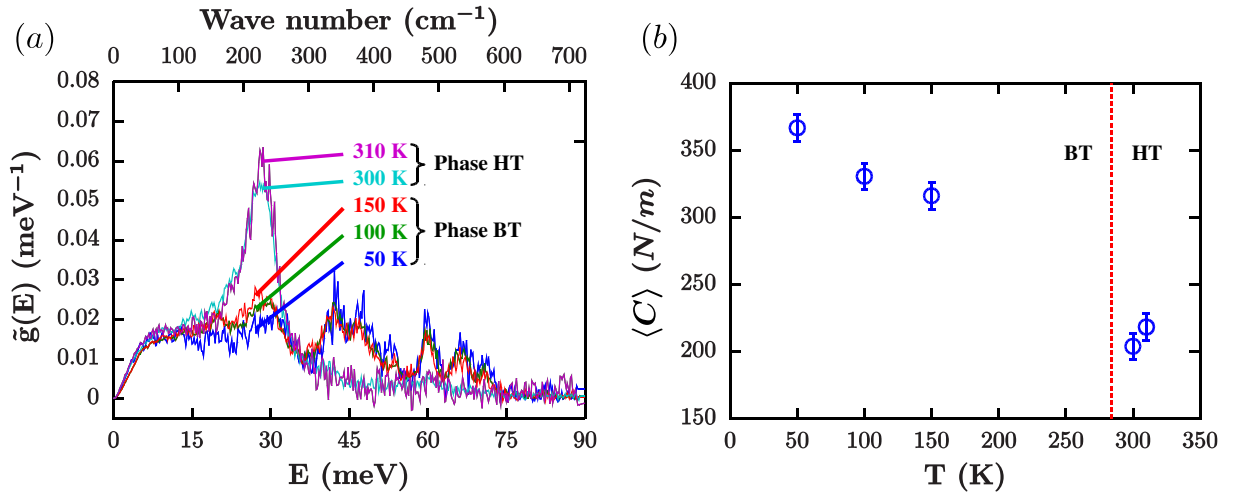


FIGURE A.1 – (a) Densités d'états vibrationnels partielles de l'échantillon **50@AOT** à 50 K (bleu), 100 K (vert), 150 K (rouge), 300 K (cyan) and 310 K (magenta). (b) Constante des forces moyennes $\langle C \rangle$ en fonction de la température. La ligne en pointillé rouge correspond à la température de transition de l'échantillon.

Ces différences sont d'autant plus visibles lorsque l'on s'intéresse à la constante des forces moyenne (voir figure A(b)). Dans la phase haute température, les constantes des forces sont en bon accords aux incertitudes près. En revanche, dans la phase basse température, il est possible d'observer une diminution de la constante des forces (de 50 à 100 K). Les mesures issues de la seconde session (100 et 150 K) restent en bon accords aux incertitudes près.

Cette diminution peut avoir plusieurs origines. D'abords, il pourrait s'agir d'effets anharmoniques¹. Cela semble peu probable du fait que l'échantillon présente un coefficient de dilatation thermique quasi-nul[194]. Par ailleurs, l'effet devrait être observé entre la constante des forces moyenne à 100 et 150 K. Ensuite, il se peut que quelques centres métalliques aient transité vers l'état HS. Cela ne serait pas surprenant car il est possible d'observer dans un certain nombre d'études en taille expérimentale, la présence d'une fraction résiduelle HS qui décroît lentement avec la réduction de la température (voir les références [92, 94]). C'est l'hypothèse qui sera privilégiée ici. Une autre hypothèse est une incertitude systématique différentes entre les deux sessions. En effet, il est possible d'observer un décalage de la constante des forces moyennes entre les deux sessions. Les valeurs de la constante des forces de la première session (50 et 310 K) sont systématiquement plus élevées que celles de la seconde session. Cette observation peut également s'expliquer par une évolution de l'échantillon entre les deux mesures (à 10 mois d'intervalles). Cependant, si c'est le cas, le changement de propriétés de l'échantillon reste faible et ne porte pas à conséquence sur les grandeurs extraites.

Nous pouvons donc conclure que même s'il y a de subtils changements de la densité d'états vibrationnels avec la température, nous ne nous attendons pas à ce qu'ils impactent les résultats de manière significative. Par conséquent, cela valide la détermination des quantités thermodynamiques par extrapolation des densités d'états vibrationnels à la même température.

1. La constante des forces moyenne est généralement utilisée pour révéler les effets anharmoniques des vibrations du réseau.

Annexe B

Contrainte d'angle

Par simplicité, les potentiels angulaires sont définis comme :

$$V_{angle} = C_{ijk} (1 - \cos(\theta_{ijk} - \theta_0)) \quad (\text{B.1})$$

où C_{ijk} est la raideur, θ_{ijk} l'angle entre les atomes d'indice i , j et k et θ_0 , l'angle d'équilibre. Dans le cas des petites oscillations autour de l'angle d'équilibre, on se ramène à un potentiel harmonique :

$$V_{angle} \approx \frac{1}{2} C_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (\text{B.2})$$

Dans les simulations effectuées, nous avons $\theta_0 = \pi$. Par conséquent, l'équation B.1 peut être réécrite de la manière suivante :

$$V_{angle} = C_{ijk} (1 + \cos \theta_{ijk}) \quad (\text{B.3})$$

avec

$$\cos \theta_{ijk} = \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{\|\mathbf{r}_{ji}\| \|\mathbf{r}_{jk}\|} \quad (\text{B.4})$$

où $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Par ailleurs, l'équilibre des forces nous donne :

$$\mathbf{F}_j = -(\mathbf{F}_i + \mathbf{F}_k) \quad (\text{B.5})$$

La composante x de la force agissant sur l'atome i est :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{jk \rightarrow i}^x &= - \frac{\partial V_{ijk}}{\partial x_i} \mathbf{e}_x \\ &= - \frac{C_{ijk}}{\|\mathbf{r}_{ji}\|} \left(\frac{x_{jk}}{\|\mathbf{r}_{jk}\|} - \frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{\|\mathbf{r}_{ji}\| \|\mathbf{r}_{jk}\|} \frac{x_{ji}}{\|\mathbf{r}_{ji}\|} \right) \mathbf{e}_x \\ &= - \frac{C_{ijk}}{\|\mathbf{r}_{ji}\|} \left(\frac{x_{jk}}{\|\mathbf{r}_{jk}\|} - \cos \theta_{ijk} \frac{x_{ji}}{\|\mathbf{r}_{ji}\|} \right) \mathbf{e}_x \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

De manière identique, la composante x de la force agissant sur l'atome j et k peut être déduite :

$$\begin{cases} \mathbf{F}_{jk \rightarrow i}^x = -\frac{C_{ijk}}{\|\mathbf{r}_{ji}\|} \left(\frac{x_{jk}}{\|\mathbf{r}_{jk}\|} - \cos \theta_{ijk} \frac{x_{ji}}{\|\mathbf{r}_{ji}\|} \right) \mathbf{e}_x \\ \mathbf{F}_{ji \rightarrow k}^x = -\frac{C_{ijk}}{\|\mathbf{r}_{jk}\|} \left(\frac{x_{ji}}{\|\mathbf{r}_{ji}\|} - \cos \theta_{ijk} \frac{x_{jk}}{\|\mathbf{r}_{jk}\|} \right) \mathbf{e}_x \\ \mathbf{F}_{ik \rightarrow j}^x = -\left(\mathbf{F}_{jk \rightarrow i}^x + \mathbf{F}_{ji \rightarrow k}^x \right) \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

De manière analogue, il est possible de déduire les composantes sur y et sur z .

Annexe C

Thermostat de Nosé-Hoover

C.1 Thermostat de Nosé

C.1.1 Hamiltonien et changement de variable

Pour passer d'un ensemble microcanonique (NVE) à un ensemble canonique (NVT), Nosé introduit un degré de liberté additionnel qui agit comme un système extérieur sur le système physique composé des N particules. Il postule alors l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \Phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s \quad (\text{C.1})$$

Les deux premiers termes correspondent au système à N particules tandis que les deux derniers correspondent au bain thermique désigné par la coordonnée sans dimension s et son moment conjugué p_s . Q se comporte comme une masse pour le déplacement s et g est un paramètre constant.

Nous allons voir qu'à partir de cette Hamiltonien, il est possible de décrire un système couplé à un bain thermique. Pour cela, il faut considérer le changement de variable suivant :

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i \quad (\text{C.2})$$

$$\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i / s \quad (\text{C.3})$$

$$dt' = dt / s \quad (\text{C.4})$$

Les variables \mathbf{q}_i , \mathbf{p}_i et dt correspondent au système de N particules désigné par l'Hamiltonien non physique C.1 dans l'ensemble microcanonique et seront appelées variables virtuelles tandis que les variables \mathbf{q}'_i , \mathbf{p}'_i et dt' correspondent à un système de N particules en contact avec un thermostat et seront appelées variables réelles.

Il est important de noter que pour passer du temps virtuel au temps réel, il est nécessaire de normaliser le temps virtuel par s qui est une variable dépendante du temps. En

d'autres mots, le pas de temps réel dt' n'est pas constant avec le temps.

C.1.2 Fonction de distribution canonique

Dans l'ensemble microcanonique, la fonction de distribution s'écrit $\rho = \delta(H - E)$. Pour simplifier les notations, nous définissons, $d\mathbf{p} = d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$, $d\mathbf{q} = d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N$, $\mathcal{H}_0 = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m_i$ et $\mathcal{H}'_0 = \sum_i \mathbf{p}'_i^2 / 2m_i$.

La fonction de partition s'écrit :

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp_s \int ds \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \delta(\mathcal{H}_0 + p_s^2/2Q + gk_B T \ln s - E) \quad (\text{C.5})$$

En réalisant le changement de variable précédent, nous obtenons :

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds s^{3N} \delta(\mathcal{H}'_0 + p_s^2/2Q + gk_B T \ln s - E) \quad (\text{C.6})$$

En utilisant la relation $\delta(f(s)) = \delta(s - s_0) / \left| \frac{\partial f}{\partial s}(s_0) \right|$ où $s_0 = \exp(-[\mathcal{H}'_0 + p_s^2/2Q - E]/gk_B T)$ est la racine de l'équation C.1, l'équation C.6 devient :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds s^{3N} \delta(s - \exp(-[\mathcal{H}'_0 + p_s^2/2Q - E]/gk_B T)) \frac{s}{gk_B T} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N} gk_B T} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds s^{3N+1} \delta(s - \exp(-[\mathcal{H}'_0 + p_s^2/2Q - E]/gk_B T)) \\ &= \frac{1}{N!h^{3N} gk_B T} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp\left(-\frac{3N+1}{g} \frac{1}{k_B T} [\mathcal{H}'_0 + p_s^2/2Q - E]\right) \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

En posant $g = 3N + 1$ et $\beta = k_B T$, nous obtenons :

$$Z = \frac{e^{-\beta E}}{N!h^{3N} (3N + 1) k_B T} \int dp_s e^{-\beta p_s^2/2Q} \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' e^{-\beta \mathcal{H}'_0} \quad (\text{C.8})$$

Finalement, la fonction de partition du système dans l'ensemble microcanonique est équivalente à celle d'un système physique dans l'ensemble canonique à une constante C près :

$$Z = \frac{C}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' e^{-\beta \mathcal{H}'_0} \quad (\text{C.9})$$

avec la fonction de distribution à l'équilibre :

$$\rho(\mathbf{p}', \mathbf{q}') = \exp(-\beta \mathcal{H}'_0) \quad (\text{C.10})$$

C.2 Thermostat de Nosé-Hoover

Comme nous en avons discuté, l'un des problèmes du thermostat de Nosé est la variation du pas de temps réel au cours du temps. Hoover résout ce problème en dérivant les équations du mouvement par rapport au temps réel.

Il est possible de dériver les équations du mouvement de l'Hamiltonien C.1 à l'aide des équations de Hamilton :

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{\mathbf{p}}{ms^2} \quad (\text{C.11})$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}} = \mathbf{F}(\mathbf{q}) \quad (\text{C.12})$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{p_s}{Q} \quad (\text{C.13})$$

$$\frac{\partial p_s}{\partial t} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{ms^3} - gk_B T/s \quad (\text{C.14})$$

En réécrivant ces équations dans le temps réel $dt' = dt/s$, nous obtenons :

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t'} = \frac{\mathbf{p}}{ms} = \frac{\mathbf{p}'}{m} \quad (\text{C.15})$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t'} = s \frac{\partial \mathbf{p}'}{\partial t'} = s \mathbf{F}(\mathbf{q}) \quad (\text{C.16})$$

$$\frac{\partial s}{\partial t'} = s \frac{p_s}{Q} \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{\partial p_s}{\partial t'} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{ms^2} - gk_B T \quad (\text{C.18})$$

La variable s peut être éliminée des équations précédentes en réécrivant l'évolution des coordonnées en terme de \mathbf{q} , $\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t'}$ et $\frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial t'^2}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathbf{q}}{\partial t'^2} &= \frac{1}{ms} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t'} - \frac{\mathbf{p}}{ms} \frac{1}{s} \frac{\partial s}{\partial t'} = \frac{\mathbf{F}}{m} - \frac{p_s}{Q} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t'} \\ &= \frac{\mathbf{F}}{m} - \frac{\partial \xi}{\partial t'} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t'} \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

avec :

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t'^2} = \frac{1}{Q} \frac{\partial p_s}{\partial t'} = \frac{1}{Q} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{ms^2} - gk_B T = \frac{1}{Q} \sum_i \frac{\mathbf{p}_i'^2}{m} - gk_B T \quad (\text{C.20})$$

Comme nous pouvons le voir, le bain thermique a été pris en compte par l'ajout d'un terme de friction contrôlé par le coefficient de friction thermodynamique $\frac{\partial \xi}{\partial t'} = \frac{p_s}{Q}$ dont les variations sont reliées à la différence entre la température du système à N particules et la température du bain par l'équation C.20.

En considérant $\mathbf{p} = m \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t'}$ et $g = 3N$, il est possible de montrer que la fonction de distribution prend la forme C.10.

Bibliographie

- [1] L. CAMBI et GAGNASSO, *Atti. Accad Naz. Lincei*, **13** (1931).
- [2] L. CAMBI et L. MALATESTA, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B*, **70**, 2067–2078 (1937).
DOI : 10.1002/cber.19370701006.
- [3] J. S. GRIFFITH, *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **235**, 23–36 (1956).
DOI : 10.1098/rspa.1956.0062.
- [4] C. J. BALLHAUSEN et A. D. LIEHR, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 538–542 (1959).
DOI : 10.1021/ja01512a008.
- [5] R. C. STOUFER, D. H. BUSCH et W. B. HADLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3732–3734 (1961).
DOI : 10.1021/ja01478a051.
- [6] W. A. BAKER et H. M. BOBONICH, *Inorg. Chem.*, **3**, 1184–1188 (1964).
DOI : 10.1021/ic50018a027.
- [7] A. H. EWALD, R. L. MARTIN, I. G. ROSS et A. H. WHITE, *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **280**, 235–257 (1964).
DOI : 10.1098/rspa.1964.0143.
- [8] S. SUGANO, Y. TANABE et H. KAMIMURA, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals.*, volume 33. Academic Press New York (1970).
- [9] P. GÜTLICH, A. HAUSER et H. SPIERING, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2024–2054 (1994).
DOI : 10.1002/anie.199420241.
- [10] A. HAUSER, volume 233, pages 49–58. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2004).
URL : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/b13528>.

- [11] A. BOUSSEKSOU, H. CONSTANT-MACHADO et F. VARRET, *Journal de Physique I*, **5**, 14 (1995).
DOI : 10.1051/jp1:1995165.
- [12] N. MOLINER, M. C. MUÑOZ, S. LÉTARD, L. SALMON, J.-P. TUCHAGUES, A. BOUSSEKSOU et J. A. REAL, *Inorg. Chem.*, **41**, 6997–7005 (2002).
DOI : 10.1021/ic0203825.
- [13] L. SALMON, B. DONNADIEU, A. BOUSSEKSOU et J.-P. TUCHAGUES, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, **2**, 305–309 (1999).
DOI : 10.1016/S1387-1609(00)88540-0.
- [14] L. F. LINDOY et S. E. LIVINGSTONE, *Coordination Chemistry Reviews*, **2**, 173–193 (1967).
DOI : 10.1016/S0010-8545(00)80204-0.
- [15] M. SORAI et S. SEKI, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**, 555–570 (1974).
DOI : 10.1016/S0022-3697(74)80010-7.
- [16] S. K. KULSHRESHTHA et R. M. IYER, *Chemical Physics Letters*, **108**, 501–504 (1984).
DOI : 10.1016/0009-2614(84)85188-X.
- [17] S. K. KULSHRESHTHA, R. M. IYER, E. KÖNIG et G. RITTER, *Chemical Physics Letters*, **110**, 201–204 (1984).
DOI : 10.1016/0009-2614(84)80175-X.
- [18] A. BOUSSEKSOU, J. J. MCGARVEY, F. VARRET, J. A. REAL, J.-P. TUCHAGUES, A. C. DENNIS et M. L. BOILLOT, *Chemical Physics Letters*, **318**, 409–416 (2000).
DOI : 10.1016/S0009-2614(00)00063-4.
- [19] N. MOLINER, L. SALMON, L. CAPES, M. C. MUÑOZ, J.-F. LÉTARD, A. BOUSSEKSOU, J.-P. TUCHAGUES, J. J. MCGARVEY, A. C. DENNIS, M. CASTRO, R. BURRIEL et J. A. REAL, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4276–4283 (2002).
DOI : 10.1021/jp013872b.
- [20] G. MOLNÁR, V. NIEL, A. B. GASPAR, J.-A. REAL, A. ZWICK, A. BOUSSEKSOU et J. J. MCGARVEY, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9701–9707 (2002).
DOI : 10.1021/jp025678a.
- [21] S. RAT, M. MIKOLASEK, J. S. COSTÁ, A. I. CHUMAKOV, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Chemical Physics Letters*, **653**, 131–136 (2016).
DOI : 10.1016/j.cplett.2016.04.014.

- [22] H. J. SHEPHERD, P. ROSA, L. VENDIER, N. CASATI, J.-F. LÉTARD, A. BOUSSEK-SOU, P. GUIONNEAU et G. MOLNÁR, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5265–5271 (2012).
DOI : 10.1039/C2CP23940J.
- [23] A. HAUSER, J. JEFTIĆ, H. ROMSTEDT, R. HINEK et H. SPIERING, *Coordination Chemistry Reviews*, **190–192**, 471–491 (1999).
DOI : 10.1016/S0010-8545(99)00111-3.
- [24] A. BOUSSEKSOU, F. VARRET, M. GOIRAN, K. BOUKHEDDADEN et J. P. TUCHAGUES, numéro 235 *dans* Topics in Current Chemistry, pages 65–84. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b95422>.
- [25] E. M. HERNÁNDEZ, C. M. QUINTERO, O. KRAIEVA, C. THIBAUT, C. BERGAUD, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Adv. Mater.*, **26**, 2889–2893 (2014).
DOI : 10.1002/adma.201305539.
- [26] C. P. SLICHTER et H. G. DRICKAMER, *The Journal of Chemical Physics*, **56**, 2142–2160 (1972).
DOI : doi:10.1063/1.1677511.
- [27] S. OHNISHI et S. SUGANO, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **14**, 39 (1981).
DOI : 10.1088/0022-3719/14/1/007.
- [28] H. SPIERING, volume 235, pages 171–195. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (2004).
URL : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/b95427>.
- [29] J. R. SAMS, J. C. SCOTT et T. B. TSIN, *Chemical Physics Letters*, **18**, 451–453 (1973).
DOI : 10.1016/0009-2614(73)80214-3.
- [30] P. GÜTLICH et H. A. GOODWIN, numéro 233 *dans* Topics in Current Chemistry, pages 1–47. Springer Berlin Heidelberg (2004).
URL : <http://link.springer.com/chapter/10.1007/b13527>.
- [31] E. KOENIG et K. MADEJA, *Inorg. Chem.*, **6**, 48–55 (1967).
DOI : 10.1021/ic50047a011.
- [32] H. SPIERING, E. MEISSNER, H. KÖPPEN, E. W. MÜLLER et P. GÜTLICH, *Chemical Physics*, **68**, 65–71 (1982).
DOI : 10.1016/0301-0104(82)85080-5.

- [33] E. KOENIG, G. RITTER, W. IRLER et H. A. GOODWIN, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4681–4687 (1980).
DOI : 10.1021/ja00534a021.
- [34] M. D. TIMKEN, D. N. HENDRICKSON et E. SINN, *Inorg. Chem.*, **24**, 3947–3955 (1985).
DOI : 10.1021/ic00217a050.
- [35] E. KOENIG, G. RITTER, S. K. KULSHRESHTHA et S. M. NELSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1924–1929 (1983).
DOI : 10.1021/ja00345a042.
- [36] M. D. TIMKEN, C. E. STROUSE, S. M. SOLTIS, S. A. DAVERIO, D. N. HENDRICKSON, A. M. ABDEL-MAWGOUD et S. R. WILSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 395–402 (1986).
DOI : 10.1021/ja00263a009.
- [37] E. KÖNIG et G. RITTER, *Solid State Communications*, **18**, 279–282 (1976).
DOI : 10.1016/0038-1098(76)90002-8.
- [38] G. S. MATOUZENKO, J.-F. LÉTARD, S. LECOCQ, A. BOUSSEKSOU, L. CAPES, L. SALMON, M. PERRIN, O. KAHN et A. COLLET, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2935–2945 (2001).
DOI : 10.1002/1099-0682(200111)2001:11<2935::AID-EJIC2935>3.0.CO;2-D.
- [39] V. V. ZELENTSOV, **10**, 485 (1987).
- [40] J. A. REAL, H. BOLVIN, A. BOUSSEKSOU, A. DWORKIN, O. KAHN, F. VARRET et J. ZAREMBOWITCH, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4650–4658 (1992).
DOI : 10.1021/ja00038a031.
- [41] H. KÖPPEN, E. W. MÜLLER, C. P. KÖHLER, H. SPIERING, E. MEISSNER et P. GÜTLICH, *Chemical Physics Letters*, **91**, 348–352 (1982).
DOI : 10.1016/0009-2614(82)83298-3.
- [42] R. JAKOBI, H. SPIERING et P. GÜTLICH, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **53**, 267–275 (1992).
DOI : 10.1016/0022-3697(92)90055-I.
- [43] H. ROMSTEDT, A. HAUSER et H. SPIERING, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **59**, 265–275 (1998).
DOI : 10.1016/S0022-3697(97)00142-X.

- [44] K. F. PURCELL et M. P. EDWARDS, *Inorg. Chem.*, **23**, 2620–2625 (1984).
DOI : 10.1021/ic00185a016.
- [45] C. CANTIN, J. KLIAVA, A. MARBEUF et D. MIKAÏLITCHENKO, *The European Physical Journal B*, **12**, 525–540 (1999).
DOI : 10.1007/s100510051035.
- [46] R. ZIMMERMANN et E. KÖNIG, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **38**, 779–788 (1977).
DOI : 10.1016/0022-3697(77)90072-5.
- [47] T. KAMBARA, *The Journal of Chemical Physics*, **70**, 4199–4206 (1979).
DOI : 10.1063/1.438044.
- [48] N. WILLENBACHER et H. SPIERING, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **21**, 1423 (1988).
DOI : 10.1088/0022-3719/21/8/017.
- [49] H. SPIERING, K. BOUKHEDDADEN, J. LINARES et F. VARRET, *Phys. Rev. B*, **70**, 184106 (2004).
DOI : 10.1103/PhysRevB.70.184106.
- [50] H. PAULSEN, V. SCHÜNEMANN et J. A. WOLNY, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 628–641 (2013).
DOI : 10.1002/ejic.201201289.
- [51] J. WAJNFLASZ, *phys. stat. sol. (b)*, **40**, 537–545 (1970).
DOI : 10.1002/pssb.19700400212.
- [52] J. WAJNFLASZ et R. PICK, *Journal de Physique Colloques*, **32**, C1–91 (1971).
URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00214101/>.
- [53] A. BOUSSEKSOU, J. NASSER, J. LINARES, K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *Journal de Physique I*, **2**, 1381–1403 (1992).
DOI : 10.1051/jp1:1992217.
- [54] Y. KONISHI, H. TOKORO, M. NISHINO et S. MIYASHITA, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 114603 (2006).
DOI : 10.1143/JPSJ.75.114603.
- [55] J. LINARES, H. SPIERING et F. VARRET, *The European Physical Journal B*, **10**, 271–275 (1999).
DOI : 10.1007/s100510050855.

- [56] D. CHIRUTA, J. LINARES, Y. GARCIA, M. DIMIAN et P. R. DAHOO, *Physica B : Condensed Matter* (2013).
DOI : 10.1016/j.physb.2013.11.012.
- [57] J. LINARES, C. ENACHESCU, K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *Polyhedron*, **22**, 2453–2456 (2003).
DOI : 10.1016/S0277-5387(03)00219-5.
- [58] Y. KONISHI, H. TOKORO, M. NISHINO et S. MIYASHITA, *Physical Review Letters*, **100** (2008).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.100.067206.
- [59] S. MIYASHITA, Y. KONISHI, M. NISHINO, H. TOKORO et P. A. RIKVOLD, *Phys. Rev. B*, **77**, 014105 (2008).
DOI : 10.1103/PhysRevB.77.014105.
- [60] J. A. NASSER, *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, **21**, 3–10 (2001).
URL : <http://link.springer.com/article/10.1007/s100510170206>.
- [61] J. A. NASSER, K. BOUKHEDDADEN et J. LINARES, *The European Physical Journal B*, **39**, 219–227 (2004).
DOI : 10.1140/epjb/e2004-00184-y.
- [62] K. BOUKHEDDADEN, S. MIYASHITA et M. NISHINO, *Physical Review B*, **75** (2007).
DOI : 10.1103/PhysRevB.75.094112.
- [63] W. NICOLAZZI, S. PILLET et C. LECOMTE, *Physical Review B*, **78**, 174401 (2008).
DOI : 10.1103/PhysRevB.78.174401.
- [64] M. NISHINO, C. ENACHESCU, S. MIYASHITA, P. A. RIKVOLD, K. BOUKHEDDADEN et F. VARRET, *Scientific Reports*, **1** (2011).
DOI : 10.1038/srep00162.
- [65] A. SLIMANI, K. BOUKHEDDADEN, F. VARRET, M. NISHINO et S. MIYASHITA, *J. Chem. Phys.*, **139**, 194706 (2013).
DOI : 10.1063/1.4829462. WOS :000327714900037.
- [66] W. NICOLAZZI et S. PILLET, *Phys. Rev. B*, **85**, 094101 (2012).
DOI : 10.1103/PhysRevB.85.094101.
- [67] A. SLIMANI, K. BOUKHEDDADEN et K. YAMASHITA, *Phys. Rev. B*, **92**, 014111 (2015).
DOI : 10.1103/PhysRevB.92.014111.

- [68] J. KROBER, E. CODJOVI, O. KAHN, F. GROLIERE et C. JAY, *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 9810–9811 (1993).
URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00074a062>.
- [69] O. KAHN et C. J. MARTINEZ, *Science*, **279**, 44–48 (1998).
URL : <http://science.sciencemag.org/content/279/5347/44.short>.
- [70] A. BOUSSEKSOU, G. MOLNÁR, L. SALMON et W. NICOLAZZI, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3313–3335 (2011).
DOI : 10.1039/C1CS15042A.
- [71] H. J. SHEPHERD, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 653–661 (2013).
DOI : 10.1002/ejic.201201205.
- [72] G. FÉLIX, K. ABDUL-KADER, T. MAHFOUD, I. A. GURAL'SKIY, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 15342–15345 (2011).
DOI : 10.1021/ja207196b.
- [73] A. ROTARU, I. A. GURAL'SKIY, G. MOLNÁR, L. SALMON, P. DEMONT et A. BOUSSEKSOU, *Chemical Communications*, **48**, 4163 (2012).
DOI : 10.1039/c2cc30528c.
- [74] H. J. SHEPHERD, I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, S. TRICARD, L. SALMON, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Nat. Commun.*, **4**, 2607 (2013).
DOI : 10.1038/ncomms3607.
- [75] A. TISSOT, J.-F. BARDEAU, E. RIVIÈRE, F. BRISSET et M.-L. BOILLOT, *Dalton Trans.*, **39**, 7806–7812 (2010).
DOI : 10.1039/C0DT00321B.
- [76] J. LAISNEY, A. TISSOT, G. MOLNÁR, L. RECHIGNAT, E. RIVIÈRE, F. BRISSET, A. BOUSSEKSOU et M.-L. BOILLOT, *Dalton Trans.*, **44**, 17302–17311 (2015).
DOI : 10.1039/C5DT02840J.
- [77] J.-F. LÉTARD, P. GUIONNEAU et L. GOUX-CAPES, volume 235, pages 221–249. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (2004).
URL : <http://www.springerlink.com/index/10.1007/b95429>.
- [78] T. FORESTIER, S. MORNET, N. DARO, T. NISHIHARA, S.-i. MOURI, K. TANAKA, O. FOUCHÉ, E. FREYSZ et J.-F. LÉTARD, *Chemical Communications*, page 4327 (2008).
DOI : 10.1039/b806347h.

- [79] E. CORONADO, J. R. GALÁN-MASCARÓS, M. MONRABAL-CAPILLA, J. GARCÍA-MARTÍNEZ et P. PARDO-IBÁÑEZ, *Advanced Materials*, **19**, 1359–1361 (2007).
DOI : 10.1002/adma.200700559.
- [80] J. R. GALÁN-MASCARÓS, E. CORONADO, A. FORMENT-ALIAGA, M. MONRABAL-CAPILLA, E. PINILLA-CIENFUEGOS et M. CEOLIN, *Inorg. Chem.*, **49**, 5706–5714 (2010).
DOI : 10.1021/ic100751a.
- [81] M. GIMÉNEZ-MARQUÉS, M. L. G.-S. d. LARREA et E. CORONADO, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7946–7953 (2015).
DOI : 10.1039/C5TC01093D.
- [82] C. BARTUAL-MURGUI, E. NATIVIDAD et O. ROUBEAU, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7916–7924 (2015).
DOI : 10.1039/C5TC01174D.
- [83] P. DURAND, S. PILLET, E.-E. BENDEIF, C. CARTERET, M. BOUZAOU, H. EL HAMZAOU, B. CAPOEN, L. SALMON, S. HÉBERT, J. GHANBAJA, L. ARANDA et D. SCHANIEL, *Journal of Materials Chemistry C*, **1**, 1933 (2013).
DOI : 10.1039/c3tc00546a.
- [84] T. FORESTIER, A. KAIBA, S. PECHEV, D. DENUX, P. GUIONNEAU, C. ETRILLARD, N. DARO, E. FREYSZ et J.-F. LÉTARD, *Chemistry – A European Journal*, **15**, 6122–6130 (2009).
DOI : 10.1002/chem.200900297.
- [85] A. ROTARU, F. VARRET, A. GINDULESCU, J. LINARES, A. STANCU, J. F. LÉTARD, T. FORESTIER et C. ETRILLARD, *The European Physical Journal B*, **84**, 439–449 (2011).
DOI : 10.1140/epjb/e2011-10903-x.
- [86] C. THIBAUT, G. MOLNÁR, L. SALMON, A. BOUSSEKSOU et C. VIEU, *Langmuir*, **26**, 1557–1560 (2010).
DOI : 10.1021/la904162m.
- [87] A. TOKAREV, L. SALMON, Y. GUARI, W. NICOLAZZI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Chem. Commun.*, **46**, 8011–8013 (2010).
DOI : 10.1039/C0CC02606A.
- [88] L. SALMON, G. MOLNÁR, D. ZITOUNI, C. QUINTERO, C. BERGAUD, J.-C. MICHEAU et A. BOUSSEKSOU, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5499–5503 (2010).
DOI : 10.1039/C0JM00631A.

- [89] A. TOKAREV, L. SALMON, Y. GUARI, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *New Journal of Chemistry*, **35**, 2081 (2011).
DOI : 10.1039/c1nj20218a.
- [90] I. A. GURAL'SKIY, C. M. QUINTERO, G. MOLNÁR, I. O. FRITSKY, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Chemistry – A European Journal*, **18**, 9946–9954 (2012).
DOI : 10.1002/chem.201201063.
- [91] I. BOLDOG, A. B. GASPAR, V. MARTÍNEZ, P. PARDO-IBAÑEZ, V. KSENOFONTOV, A. BHATTACHARJEE, P. GÜTLICH et J. A. REAL, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 6433–6437 (2008).
DOI : 10.1002/anie.200801673.
- [92] F. VOLATRON, L. CATALA, E. RIVIÈRE, A. GLOTER, O. STÉPHAN et T. MALLAH, *Inorg. Chem.*, **47**, 6584–6586 (2008).
DOI : 10.1021/ic800803w.
- [93] J. LARIONOVA, L. SALMON, Y. GUARI, A. TOKAREV, K. MOLVINGER, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8236–8240 (2008).
DOI : 10.1002/anie.200802906.
- [94] H. PENG, S. TRICARD, G. FÉLIX, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI, L. SALMON et A. BOUSSEKSOU, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10894–10898 (2014).
DOI : 10.1002/anie.201406710.
- [95] A. TISSOT, L. RECHIGNAT, A. BOUSSEKSOU et M.-L. BOILLOT, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3411–3419 (2012).
DOI : 10.1039/C2JM14913C.
- [96] Y. RAZA, F. VOLATRON, S. MOLDOVAN, O. ERSEN, V. HUC, C. MARTINI, F. BRISSET, A. GLOTER, O. STÉPHAN, A. BOUSSEKSOU, L. CATALA et T. MALLAH, *Chemical Communications*, **47**, 11501 (2011).
DOI : 10.1039/c1cc14463d.
- [97] A. TISSOT, C. ENACHESCU et M.-L. BOILLOT, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 20451 (2012).
DOI : 10.1039/c2jm33865c.
- [98] R. TANASA, J. LAISNEY, A. STANCU, M.-L. BOILLOT et C. ENACHESCU, *Applied Physics Letters*, **104**, 031909 (2014).
DOI : 10.1063/1.4862748.
- [99] T. KAWAMOTO et S. ABE, *Chem. Commun.*, pages 3933–3935 (2005).
DOI : 10.1039/B506643C.

- [100] A. MURAOKA, K. BOUKHEDDADEN, J. LINARÈS et F. VARRET, *Phys. Rev. B*, **84**, 054119 (2011).
DOI : 10.1103/PhysRevB.84.054119.
- [101] A. SLIMANI, K. BOUKHEDDADEN et K. YAMASHITA, *Physical Review B*, **89** (2014).
DOI : 10.1103/PhysRevB.89.214109.
- [102] G. FÉLIX, W. NICOLAZZI, M. MIKOLASEK, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 7358–7367 (2014).
DOI : 10.1039/C3CP55031A.
- [103] D. CHIRUTA, J. LINARES, M. DIMIAN, Y. ALAYLI et Y. GARCIA, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 5086–5093 (2013).
DOI : 10.1002/ejic.201300757.
- [104] D. CHIRUTA, C.-M. JURESCHI, J. LINARES, Y. GARCIA et A. ROTARU, *Journal of Applied Physics*, **115**, 053523 (2014).
DOI : 10.1063/1.4864035.
- [105] L. STOLERIU, P. CHAKRABORTY, A. HAUSER, A. STANCU et C. ENACHESCU, *Physical Review B*, **84** (2011).
DOI : 10.1103/PhysRevB.84.134102.
- [106] A. ATITOAIE, R. TANASA et C. ENACHESCU, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 1596–1600 (2012).
DOI : 10.1016/j.jmmm.2011.12.011.
- [107] H. OUBOUCHOU, A. SLIMANI et K. BOUKHEDDADEN, *Phys. Rev. B*, **87**, 104104 (2013).
DOI : 10.1103/PhysRevB.87.104104.
- [108] G. FÉLIX, M. MIKOLASEK, G. MOLNÁR, W. NICOLAZZI et A. BOUSSEKSOU, *Chem. Phys. Lett.*, **607**, 10–14 (2014).
DOI : 10.1016/j.cplett.2014.05.049.
- [109] T. L. HILL, *Nano Letters*, **1**, 273–275 (2001).
DOI : 10.1021/nl010027w.
- [110] P. MÜLLER et A. SAÚL, *Surface Science Reports*, **54**, 157–258 (2004).
DOI : 10.1016/j.surfrep.2004.05.001.
- [111] G. FÉLIX, W. NICOLAZZI, L. SALMON, G. MOLNÁR, M. PERRIER, G. MAURIN, J. LARIONOVA, J. LONG, Y. GUARI et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Rev. Lett.*, **110**,

- 235701 (2013).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.110.235701.
- [112] T. LE BIHAN, S. HEATHMAN, M. IDIRI, G. H. LANDER, J. M. WILLS, A. C. LAWSON et A. LINDBAUM, *Phys. Rev. B*, **67**, 134102 (2003).
DOI : 10.1103/PhysRevB.67.134102.
- [113] K. LU et Z. JIN, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **5**, 39–44 (2001).
DOI : 10.1016/S1359-0286(00)00027-9.
- [114] P. BUFFAT et J. P. BOREL, *Physical Review A*, **13**, 2287 (1976).
URL : <http://pra.aps.org/abstract/PRA/v13/i6/p2287>.
- [115] L. GRÅBAEK, J. BOHR, E. JOHNSON, A. JOHANSEN, L. SARHOLT-KRISTENSEN et H. H. ANDERSEN, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 934–937 (1990).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.64.934.
- [116] P. COUCHMAN et W. A. JESSER (1977).
- [117] A. N. GOLDSTEIN, C. M. ECHER et A. P. ALIVISATOS, *Science*, **256**, 1425–1427 (1992).
DOI : 10.1126/science.256.5062.1425.
- [118] Q. JIANG, Z. ZHANG et J. LI, *Chemical Physics Letters*, **322**, 549–552 (2000).
DOI : 10.1016/S0009-2614(00)00413-9.
- [119] P. LETELLIER, A. MAYAFFRE et M. TURMINE, *Phys. Rev. B*, **76**, 045428 (2007).
DOI : 10.1103/PhysRevB.76.045428.
- [120] M. R. RANADE, A. NAVROTSKY, H. Z. ZHANG, J. F. BANFIELD, S. H. ELDER, A. ZABAN, P. H. BORSE, S. K. KULKARNI, G. S. DORAN et H. J. WHITFIELD, *PNAS*, **99**, 6476–6481 (2002).
DOI : 10.1073/pnas.251534898.
- [121] C. NOGUERA et J. GONIAKOWSKI, *Chem. Rev.*, **113**, 4073–4105 (2013).
DOI : 10.1021/cr3003032.
- [122] S. BEDOUI, M. LOPES, S. ZHENG, S. BONNET, G. MOLNÁR et A. BOUSSEKSOU, *Advanced Materials*, **24**, 2475–2478 (2012).
DOI : 10.1002/adma.201200386.
- [123] S. BEDOUI, M. LOPES, W. NICOLAZZI, S. BONNET, S. ZHENG, G. MOLNAR et A. BOUSSEKSOU, *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.109.135702. WOS :000309351800012.

- [124] M. SY, F. VARRET, K. BOUKHEDDADEN, G. BOUCHEZ, J. MARROT, S. KAWATA et S. KAIZAKI, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 7539–7542 (2014).
DOI : 10.1002/anie.201403971.
- [125] R. LOPEZ, T. HAYNES, L. BOATNER, L. FELDMAN et R. HAGLUND, *Physical Review B*, **65** (2002).
DOI : 10.1103/PhysRevB.65.224113.
- [126] E. U. DONEV, J. I. ZIEGLER, R. F. H. JR et L. C. FELDMAN, *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, **11**, 125002 (2009).
DOI : 10.1088/1464-4258/11/12/125002.
- [127] K. APPAVOO et R. F. HAGLUND, *Nano Lett.*, **11**, 1025–1031 (2011).
DOI : 10.1021/nl103842v.
- [128] K. APPAVOO, D. Y. LEI, Y. SONNEFRAUD, B. WANG, S. T. PANTELIDES, S. A. MAIER et R. F. HAGLUND, *Nano Lett.*, **12**, 780–786 (2012).
DOI : 10.1021/nl203782y.
- [129] R. F. WALLIS, *Progress in Surface Science*, **4**, 233–367 (1974).
DOI : 10.1016/S0079-6816(74)80007-9.
- [130] N. COMBE, P.-M. CHASSAING et F. DEMANGEOT, *Phys. Rev. B*, **79**, 045408 (2009).
DOI : 10.1103/PhysRevB.79.045408.
- [131] M. BAYLE, N. COMBE, N. M. SANGEETHA, G. VIAU et R. CARLES, *Nanoscale*, **6**, 9157–9165 (2014).
DOI : 10.1039/C4NR02185A.
- [132] M. FUJII, Y. KANZAWA, S. HAYASHI et K. YAMAMOTO, *Physical Review B*, **54**, R8373 (1996).
URL : <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.54.R8373>.
- [133] P.-M. CHASSAING, F. DEMANGEOT, N. COMBE, L. SAINT-MACARY, M. L. KAHN et B. CHAUDRET, *Phys. Rev. B*, **79**, 155314 (2009).
DOI : 10.1103/PhysRevB.79.155314.
- [134] C. Q. SUN, *Progress in Solid State Chemistry*, **35**, 1–159 (2007).
DOI : 10.1016/j.progsolidstchem.2006.03.001.
- [135] G. SCAMARCIO, M. LUGARÁ et D. MANNO, *Phys. Rev. B*, **45**, 13792–13795 (1992).
DOI : 10.1103/PhysRevB.45.13792.

- [136] H. RICHTER, Z. P. WANG et L. LEY, *Solid State Communications*, **39**, 625–629 (1981).
URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109881903379>.
- [137] I. H. CAMPBELL et P. M. FAUCHET, *Solid State Communications*, **58**, 739–741 (1986).
URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109886905132>.
- [138] W. CHENG et S.-F. REN, *Physical Review B*, **65** (2002).
DOI : 10.1103/PhysRevB.65.205305.
- [139] A. GROSJEAN, N. DARO, S. PECHEV, L. MOULET, C. ETRILLARD, G. CHASTANET et P. GUIONNEAU, *Eur. J. Inorg. Chem.*, pages n/a–n/a (2015).
DOI : 10.1002/ejic.201501164.
- [140] L. STOLERIU, A. STANCU, P. CHAKRABORTY, A. HAUSER et C. ENACHESCU, *Journal of Applied Physics*, **117**, 17B307 (2015).
DOI : 10.1063/1.4914953.
- [141] N. N. GREENWOOD et T. C. GIBB, *Mössbauer Spectroscopy*. Springer Netherlands, Dordrecht (1971). ISBN 978-94-009-5699-5 978-94-009-5697-1.
URL : <http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-5697-1>.
- [142] C. J. ROSSOUW et S. E. DONNELLY, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2960–2963 (1985).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.55.2960.
- [143] K. BIAN, W. BASSETT, Z. WANG et T. HANRATH, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 3688–3693 (2014).
DOI : 10.1021/jz501797y.
- [144] D. CHIRUTA, J. LINARES, S. MIYASHITA et K. BOUKHEDDADEN, *Journal of Applied Physics*, **115**, 194309 (2014).
DOI : 10.1063/1.4878162.
- [145] T. KITAZAWA, Y. GOMI, M. TAKAHASHI, M. TAKEDA, M. ENOMOTO, A. MIYAZAKI et T. ENOKI, *Journal of Materials Chemistry*, **6**, 119–121 (1996).
URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1996/jm/jm9960600119>.
- [146] V. NIEL, J. M. MARTINEZ-AGUDO, M. C. MUÑOZ, A. B. GASPARET et J. A. REAL, *Inorganic Chemistry*, **40**, 3838–3839 (2001).
DOI : 10.1021/ic010259y.
- [147] R. J. SWENSON, *American Journal of Physics*, **51**, 940–942 (1983).
DOI : 10.1119/1.13390.

- [148] J. F. LUTSKO, *Journal of Applied Physics*, **64**, 1152–1154 (1988).
DOI : 10.1063/1.341877.
- [149] P. C. KELIRES et J. TERSOFF, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1164–1167 (1989).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.63.1164.
- [150] C. MOTTET, G. TRÉGLIA et B. LEGRAND, *Surface Science*, **287**, 476–481 (1993).
DOI : 10.1016/0039-6028(93)90826-6.
- [151] W. VERVISCH, C. MOTTET et J. GONIAKOWSKI, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*, **24**, 311–314 (2003).
DOI : 10.1140/epjd/e2003-00179-4.
- [152] M. ZHOU, *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **459**, 2347–2392 (2003).
DOI : 10.1098/rspa.2003.1127.
- [153] J. CORMIER, J. M. RICKMAN et T. J. DELPH, *Journal of Applied Physics*, **89**, 99–104 (2001).
DOI : 10.1063/1.1328406.
- [154] H. PAULSEN, H. WINKLER, A. X. TRAUTWEIN, H. GRÜNSTEUDEL, V. RUSANOV et H. TOFTLUND, *Phys. Rev. B*, **59**, 975–984 (1999).
DOI : 10.1103/PhysRevB.59.975.
- [155] H. PAULSEN, R. BENDA, C. HERTA, V. SCHÜNEMANN, A. I. CHUMAKOV, L. DUE-LUND, H. WINKLER, H. TOFTLUND et A. X. TRAUTWEIN, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1351–1354 (2001).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.86.1351.
- [156] H. PAULSEN, H. GRÜNSTEUDEL, W. MEYER-KLAUCKE, M. GERDAN, H. F. GRÜNSTEUDEL, A. I. CHUMAKOV, R. RÜFFER, H. WINKLER, H. TOFTLUND et A. X. TRAUTWEIN, *Eur. Phys. J. B*, **23**, 463–472 (2001).
DOI : 10.1007/s100510170038.
- [157] L. H. BÖTTGER, A. I. CHUMAKOV, C. MATTHIAS GRUNERT, P. GÜTLICH, J. KUSZ, H. PAULSEN, U. PONKRATZ, V. RUSANOV, A. X. TRAUTWEIN et J. A. WOLNY, *Chemical Physics Letters*, **429**, 189–193 (2006).
DOI : 10.1016/j.cplett.2006.08.004.
- [158] K. L. RONAYNE, H. PAULSEN, A. HÖFER, A. C. DENNIS, J. A. WOLNY, A. I. CHUMAKOV, V. SCHÜNEMANN, H. WINKLER, H. SPIERING, A. BOUSSEKSOU, P. GÜTLICH, A. X. TRAUTWEIN et J. J. MCGARVEY, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4685–

- 4693 (2006).
DOI : 10.1039/B610634J.
- [159] V. RUSANOV, H. PAULSEN, L. H. BÖTTGER, H. WINKLER, J. A. WOLNY, N. KOOP, T. DORN, C. JANIAC et A. X. TRAUTWEIN, *Hyperfine Interact*, **175**, 141–150 (2007).
DOI : 10.1007/s10751-008-9598-8.
- [160] J. A. WOLNY, H. PAULSEN, A. X. TRAUTWEIN et V. SCHÜNEMANN, *Coordination Chemistry Reviews*, **253**, 2423–2431 (2009).
DOI : 10.1016/j.ccr.2009.03.023.
- [161] A. X. TRAUTWEIN, H. PAULSEN, H. WINKLER, H. GIEFERS, G. WORTMANN, H. TOFTLUND, J. A. WOLNY, A. I. CHUMAKOV et O. LEUPOLD, *J. Phys. : Conf. Ser.*, **217**, 012125 (2010).
DOI : 10.1088/1742-6596/217/1/012125.
- [162] J. A. WOLNY, S. RACKWITZ, K. ACHTERHOLD, Y. GARCIA, K. MUFFLER, A. D. NAIK et V. SCHÜNEMANN, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 14782–14788 (2010).
DOI : 10.1039/C0CP01108H.
- [163] J. A. WOLNY, S. RACKWITZ, K. ACHTERHOLD, K. MUFFLER et V. SCHÜNEMANN, *Hyperfine Interact*, **204**, 129–132 (2012).
DOI : 10.1007/s10751-011-0446-x.
- [164] J. A. WOLNY, R. DILLER et V. SCHÜNEMANN, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2635–2648 (2012).
DOI : 10.1002/ejic.201200059.
- [165] R. RÜFFER et A. I. CHUMAKOV, *Hyperfine Interact*, **97-98**, 589–604 (1996).
DOI : 10.1007/BF02150199.
- [166] V. G. KOHN et A. I. CHUMAKOV, *Hyperfine Interactions*, **125**, 205–221 (2000).
DOI : 10.1023/A:1012689705503.
- [167] K. S. SINGWI et A. SJÖLANDER, *Phys. Rev.*, **120**, 1093–1102 (1960).
DOI : 10.1103/PhysRev.120.1093.
- [168] A. I. CHUMAKOV, A. BARLA, R. RÜFFER, J. METGE, H. F. GRÜNSTEUDEL, H. GRÜNSTEUDEL, J. PLESSEL, H. WINKELMANN et M. M. ABD-ELMEGUID, *Phys. Rev. B*, **58**, 254–257 (1998).
DOI : 10.1103/PhysRevB.58.254.

- [169] H. J. LIPKIN, *Hyperfine Interactions*, **123-124**, 349–366 (1999).
DOI : 10.1023/A:1017019822825.
- [170] A. I. CHUMAKOV et W. STURHAHN, *Hyperfine Interact*, **123-124**, 781–808 (1999).
DOI : 10.1023/A:1017052730094.
- [171] M. Y. HU, W. STURHAHN, T. S. TOELLNER, P. D. MANNHEIM, D. E. BROWN, J. ZHAO et E. E. ALP, *Phys. Rev. B*, **67**, 094304 (2003).
DOI : 10.1103/PhysRevB.67.094304.
- [172] K. ACHTERHOLD, C. KEPPLER, A. OSTERMANN, U. van BÜRCK, W. STURHAHN, E. E. ALP et F. G. PARAK, *Phys. Rev. E*, **65**, 051916 (2002).
DOI : 10.1103/PhysRevE.65.051916.
- [173] A. I. CHUMAKOV, R. RÜFFER, O. LEUPOLD et I. SERGUEEV, *Structural Chemistry*, **14**, 109–119 (2003).
DOI : 10.1023/A:1021677228507.
- [174] J. T. SAGE, S. M. DURBIN, W. STURHAHN, D. C. WHARTON, P. M. CHAMPION, P. HESSION, J. SUTTER et E. E. ALP, *Physical Review Letters*, **86**, 4966–4969 (2001).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.86.4966.
- [175] P. D. SOUTHON, L. LIU, E. A. FELLOWS, D. J. PRICE, G. J. HALDER, K. W. CHAPMAN, B. MOUBARAKI, K. S. MURRAY, J.-F. LÉTARD et C. J. KEPERT, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10998–11009 (2009).
DOI : 10.1021/ja902187d.
- [176] T. ŚLĘZAK, J. ŁAŻEWSKI, S. STANKOV, K. PARLINSKI, R. REITINGER, M. RENNHOFFER, R. RÜFFER, B. SEPIOL, M. ŚLĘZAK, N. SPIRIDIS, M. ZAJĄC, A. I. CHUMAKOV et J. KORECKI, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 066103 (2007).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.99.066103.
- [177] A. DIÉGUEZ, A. ROMANO-RODRÍGUEZ, A. VILÀ et J. R. MORANTE, *Journal of Applied Physics*, **90**, 1550 (2001).
DOI : 10.1063/1.1385573.
- [178] A. TANAKA, S. ONARI et T. ARAI, *Phys. Rev. B*, **47**, 1237–1243 (1993).
DOI : 10.1103/PhysRevB.47.1237.
- [179] P. VERMA, W. CORDTS, G. IRMER et J. MONECKE, *Phys. Rev. B*, **60**, 5778–5785 (1999).
DOI : 10.1103/PhysRevB.60.5778.

- [180] K.-R. ZHU, M.-S. ZHANG, Q. CHEN et Z. YIN, *Physics Letters A*, **340**, 220–227 (2005).
DOI : 10.1016/j.physleta.2005.04.008.
- [181] G. A. NARVAEZ, J. KIM et J. W. WILKINS, *Physical Review B*, **72** (2005).
DOI : 10.1103/PhysRevB.72.155411.
- [182] E. ANASTASSAKIS et E. LIAROKAPIS, *Journal of Applied Physics*, **62**, 3346 (1987).
DOI : 10.1063/1.339296.
- [183] J. M. DICKY et A. PASKIN, *Phys. Rev.*, **188**, 1407–1418 (1969).
DOI : 10.1103/PhysRev.188.1407.
- [184] S. V. MESHKOV, *Physical Review B*, **55**, 12113 (1997).
URL : <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.12113>.
- [185] A. J. H. MCGAUGHEY, M. I. HUSSEIN, E. S. LANDRY, M. KAVIANY et G. M. HULBERT, *Phys. Rev. B*, **74**, 104304 (2006).
DOI : 10.1103/PhysRevB.74.104304.
- [186] R. MEYER et D. COMTESSE, *Physical Review B*, **83**, 014301 (2011).
URL : <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.83.014301>.
- [187] K. BOUKHEDDADEN, M. NISHINO et S. MIYASHITA, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 177206 (2008).
DOI : 10.1103/PhysRevLett.100.177206.
- [188] S. NOSÉ, *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 511–519 (1984).
DOI : 10.1063/1.447334.
- [189] W. G. HOOVER, *Phys. Rev. A*, **31**, 1695–1697 (1985).
DOI : 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [190] L. T. KONG, *Computer Physics Communications*, **182**, 2201–2207 (2011).
DOI : 10.1016/j.cpc.2011.04.019.
- [191] C. LIND, *Materials*, **5**, 1125–1154 (2012).
DOI : 10.3390/ma5061125.
- [192] S. MARGADONNA, K. PRASSIDES et A. N. FITCH, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 15390–15391 (2004).
DOI : 10.1021/ja044959o.
- [193] M. LIU et M.-X. XU, *Z. anorg. allg. Chem.*, **638**, 2193–2195 (2012).
DOI : 10.1002/zaac.201200352.

- [194] S. COBO, D. OSTROVSKII, S. BONHOMMEAU, L. VENDIER, G. MOLNÁR, L. SALMON, K. TANAKA et A. BOUSSEKSOU, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9019–9024 (2008).
DOI : 10.1021/ja800878f.
- [195] A. I. CHUMAKOV, A. BOSAK et R. RÜFFER, *Physical Review B*, **80** (2009).
DOI : 10.1103/PhysRevB.80.094303.
- [196] J. ZI, H. BÜSCHER, C. FALTER, W. LUDWIG, K. ZHANG et X. XIE, *Applied Physics Letters*, **69**, 200 (1996).
DOI : 10.1063/1.117371.
- [197] J. ZI, K. ZHANG et X. XIE, *Physical Review B*, **55**, 9263 (1997).
URL : <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.9263>.
- [198] C. J. DOSS et R. ZALLEN, *Physical Review B*, **48**, 15626 (1993).
URL : <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.48.15626>.
- [199] L. SAVIOT, N. COMBE et A. MLAYAH, *Phys. Rev. B*, **85**, 075405 (2012).
DOI : 10.1103/PhysRevB.85.075405.

Liste des Publications

1. **M. Mikolasek**, G. Félix, W. Nicolazzi, G. Molnár, L. Salmon, et A. Bousseksou, "Finite size effects in molecular spin crossover materials." *New J. Chem.*, 38 : 1834-1839, 2014.
DOI: 10.1039/C3NJ01268A
2. G. Félix, W. Nicolazzi, **M. Mikolasek**, G. Molnár, et A. Bousseksou, "Non-extensivity of thermodynamics at the nanoscale in molecular spin crossover materials : a balance between surface and volume." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 : 7358-7367, 2014.
DOI: 10.1039/C3CP55031A
3. G. Félix, **M. Mikolasek**, G. Molnár, W. Nicolazzi, et A. Bousseksou, "Tuning the Spin Crossover in Nano-objects : from Hollow to Core-Shell particles." *Chem. Phys. Lett.*, 607 : 10-14, 2014.
DOI: 10.1016/j.cplett.2014.05.049
4. **M. Mikolasek**, G. Félix, G. Molnár, W. Nicolazzi, et A. Bousseksou, "Role of surface vibrational properties on cooperative mechanisms in spin crossover nanomaterials." *Phys. Rev. B*, 90 : 075402, 2014.
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.075402
5. G. Félix, **M. Mikolasek**, H. Peng, W. Nicolazzi, G. Molnár, Aleksandr I. Chumakov, L. Salmon et A. Bousseksou, "Lattice dynamics in spin-crossover nanoparticles through nuclear inelastic scattering" *Phys. Rev. B*, 91 : 024422, 2015.
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.024422
6. S. Rat, **M. Mikolasek**, J. Sánchez Costá, Aleksandr I. Chumakov, W. Nicolazzi, G. Molnár, L. Salmon et A. Bousseksou, "Raman and nuclear inelastic scattering study of the lattice dynamics of the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ spin crossover complex" *Chem. Phys. Lett.*, 653 : 131-136, 2016.
DOI: 10.1016/j.cplett.2016.04.014
7. G. Félix, **M. Mikolasek**, G. Molnár, W. Nicolazzi, et A. Bousseksou, "Control of the phase stability in spin crossover core shell nanoparticles through elastic interface energy" *Phys. Rev. B*, **soumis**, 2016.

8. **M. Mikolasek**, G. Félix, H. Peng, S. Rat, F. Terki, L. Salmon, A. I. Chumakov, G. Molnár, W. Nicolazzi, et A. Bousseksou “Finite size and matrix effects on the lattice dynamic in spin crossover nanomaterials investigated by nuclear inelastic scattering” *Phys. Rev. B*, **à soumettre**, 2016.

Résumé

Sous l'influence de stimuli externes (température, irradiation lumineuse etc.), les matériaux à transition de spin peuvent commuter d'un état bas spin vers un état haut spin de manière réversible, entraînant une modification importante de leurs propriétés physiques (élastique, magnétique, optique etc.). De plus, dans les matériaux massifs, la transition de spin est souvent accompagnée d'un effet mémoire (cycle d'hystérésis). Toutes ces propriétés rendent ces matériaux moléculaires particulièrement attractifs pour des applications dans des dispositifs nanométriques. Cependant, ces propriétés sont généralement fortement dépendantes de la taille de l'objet. Cette dépendance peut mener à une perte du cycle d'hystérésis, une modification de la stabilité des phases et l'observation de transitions incomplètes. Ces phénomènes ont été étudiés à travers des approches de physique statistique et de thermodynamique mettant en exergue le rôle important des interfaces. Cette thèse se place dans la continuité de ces travaux et se focalise sur deux aspects. D'une part, une étude des surfaces et de leur relaxation à l'aide des modèles de type Ising et «spin-phonon» résolus numériquement (Monte Carlo, auto-convergence). Il est montré que les phénomènes de surface modifient en profondeur les propriétés du matériau, que le couplage entre surface et volume est d'autant plus important à l'approche de la transition et que ces inhomogénéités spatiales peuvent être à l'origine des transitions incomplètes observées. D'autre part, il est réalisé une étude expérimentale de la dynamique du réseau à l'aide de la diffusion nucléaire inélastique pour suivre l'évolution des propriétés élastiques et vibrationnelles avec la réduction de la taille à travers la densité d'états phononiques. Cette étude expérimentale est complétée par une étude théorique/numérique, à l'aide des techniques de la matrice dynamique et de la dynamique moléculaire. Les densités d'états vibrationnels de particules cubiques à motif octaédrique sont ainsi obtenues permettant d'appréhender les mécanismes de couplages des différents modes de vibration de l'octaèdre de coordination à l'état solide. Finalement, il est discuté des effets de confinement et de leurs conséquences sur les grandeurs liées à la dynamique du réseau telles que la vitesse du son.

Mots-clés : Transition de spin, matériaux moléculaires commutables, effets de taille, dynamique du réseau, propriétés vibrationnelles

Abstract

Spin crossover compounds are able to reversibly switch from a low spin to a high spin state under the application of an external stimulus (temperature, light irradiation, etc.). This transition is associated with an important modification of the physical properties (elastic, magnetic, optical properties, etc.). In particular, in the solid state, a memory effect (hysteresis loop) can occur. All these features are particularly attractive for applications in nano-devices. However, these properties are largely dependent on the object size. This size dependence can lead to a loss of the hysteresis loop, a modification of the phase stability and to incomplete transition. These phenomena have been studied through statistical and thermodynamical approaches highlighting the important role of interfaces. This thesis is focused on two points. First, a study of the surfaces through the spatial relaxation is performed by numerically solving (Monte Carlo simulations and auto-convergence techniques) Ising-like and «spin-phonon» models. The analysis of the surface correlation length (surface thickness), revealed that the surface-volume coupling increases when getting closer to the transition temperature and that the spatial inhomogeneity can lead to incomplete transitions. On the other hand, an experimental study of the lattice dynamics is also performed. The density of phonon states is extracted from nuclear inelastic scattering in order to follow the size evolution of the vibrational and elastic properties. This experimental study is completed by the theoretical investigation (molecular dynamics simulations, dynamical matrix method) of the densities of vibrational states of cubic particles with an octahedral pattern allowing a better understanding of the coupling mechanisms of the different vibrational modes of the coordination octahedron in the solid state. Finally, the confinement effects and their consequences on the lattice dynamical parameters are discussed.

Keywords : Spin transition, switchable molecular materials, size effect, lattice dynamics, vibrational properties